

**DETAIL****JAPANESE****LEGAL  
STATUS****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-139452

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

H05K 3/32

H05K 3/38

(21)Application number : 06-279056

(71)Applicant : HITACHI LTD

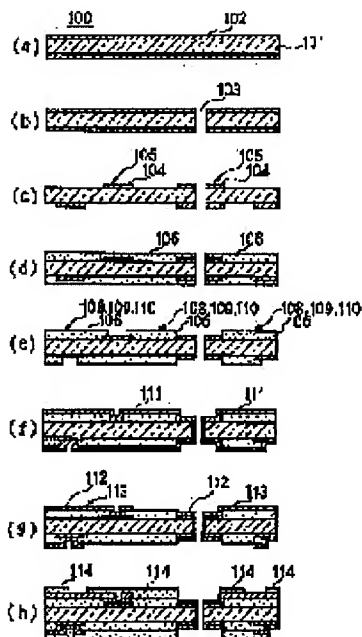
(22)Date of filing : 14.11.1994

(72)Inventor : TANAKA ISAMU  
SUGIYAMA HISASHI  
WATABE MAKIO  
YAMAGUCHI YOSHIHIDE  
OKA HITOSHI  
HASHIMOTO SATORU  
FUJITA SHIGERU  
KATO TERUTAKE

**(54) MANUFACTURING METHOD OF MULTILAYER WIRING BOARD****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase the bonding strength between an insulating layer and a conductive circuit for manufacturing high reliable multilayer wiring board by a method wherein, after the formation step of a conductive circuit, the roughening step of conductor surface is performed using a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor within the title manufacturing method by build up mode.

**CONSTITUTION:** A through hole 103 is formed on a glass epoxy laminated board 101 having both surfaces thereof clad with copper foils 102. Next, the copper foils 102 are etched away to form conductor circuit 104 for roughening the conductor surface so as to form conductor roughened surface 105. Next, insulating layers 106 of sensitive resin composition are formed on the board to be selectively etch-patterned and then roughened using roughening solution containing conductor corrosion inhibitor so as to form the other roughened surface 110. Next, the whole body is immersed in a plating catalyst solution to form a copper plating layers 111. Finally, by repeating the steps, conductor circuit layers 112 are formed and then the conductor circuit surfaces are roughened to form the other roughened surfaces 113 further forming the insulating layers 114 on the upper parts of said surfaces 113.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of processing roughening treatment of a conductor surface after said conductor circuit formation process with a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor in a method of repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method.

[Claim 2]In a method of repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method, A manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of removing a degradation layer produced in an insulating layer surface in solution which carries out dissolution removal of manganese dioxide formed in the surface, and subsequently contains a surface-active agent after roughening roughening treatment on the surface of an insulator layer after said interlayer insulation film formation process in alkaline permanganate solution.

[Claim 3]In a method of repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method, Make roughening treatment of a conductor surface after said conductor circuit formation process into a process processed with a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor, and. A manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of removing a degradation layer produced in an insulating layer surface in solution which carries out dissolution removal of manganese dioxide formed in the surface, and subsequently contains a surface-active agent after roughening roughening treatment on the surface of an insulator layer after said interlayer insulation film formation process in alkaline permanganate solution.

[Claim 4]Acrylic ester or methacrylic acid ester is included for the above-mentioned interlayer insulation film formation process as a substructure, A manufacturing method of a multilayer interconnection board of any one statement of claim 1 thru/or 3 which it has as a process of forming resin obtained from novolak type epoxy resin with a negative type photosensitive resin composition used as the main ingredients.

[Claim 5]The above-mentioned negative type photosensitive resin composition (a) cresol novolak type epoxy resin, To two class hydroxyl groups of an unsaturated compound in which an acid equivalent / weight per epoxy equivalent ratio is obtained by carrying out an addition reaction in 0.1-0.98, one sort or two sorts or more of novolak type epoxy resin and unsaturated carboxylic acid which are chosen from a group which consists of a phenol BORAKKU type epoxy resin. Photopolymerization nature unsaturated compound 100 weight section produced in isocyanate ethyl methacrylate by the isocyanate equivalent / hydroxyl equivalent ratio reacting in 0.1-1.2, (b) 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- A manufacturing method of the multilayer interconnection board according to claim 4 constituted from a constituent containing 0.1 to butan-1-one 20 weight section.

[Claim 6]A manufacturing method of the multilayer interconnection board according to claim 4 constituted from a constituent characterized by comprising the following.

Considering the above-mentioned negative type photosensitive resin composition as an essential ingredient, it is a prepolymer of diallyl phthalate of the (a) molecular weights 3,000-30,000.

(b) At least one or more sorts of polyfunctional unsaturated compounds chosen from a group which consists of acrylate or methacrylate, and oligoesters methacrylate of a polyhydroxy compound.

(c) A photopolymerization initiator.

(d) An epoxy resin, a hardening agent of the (e) epoxy resin, and (f) melamine or its derivative.

[Claim 7]A manufacturing method of the multilayer interconnection board according to claim 4 constituted from

a constituent characterized by comprising the following.

It is a room temperature which is a resultant of an epoxy resin and unsaturated carboxylic acid which carried out

(a) average of the above-mentioned negative type photosensitive resin composition, and had two or more epoxy groups per molecule, and is a multifunctional compound of a solid state.

(b) Polyfunctional acrylate liquid at a room temperature which has two or more ethylenic linkages per molecule, or polyfunctional methacrylate.

(c) A photopolymerization initiator.

(d) An epoxy resin, a hardening agent of the (e) epoxy resin, and (f) melamine or its derivative.

[Claim 8]A manufacturing method of a multilayer interconnection board of any one statement of claim 2 thru/or 7 which constitutes the above-mentioned surface-active agent from an anionic system surface-active agent.

[Claim 9]A manufacturing method of a multilayer interconnection board of any one statement of claim 2 thru/or 7 constituted from a surface-active agent which uses an anionic system surface-active agent as the main ingredients for the above-mentioned surface-active agent, and contains a cation system surface-active agent of fusibility as an accessory constituent.

[Claim 10]The alkylbenzene sulfonic acid whose hydrophobic alkyl chain carbon numbers are 8-30 about the above-mentioned anionic system surface-active agent. Claim 8 constituted from any one or those mixtures of metal salt of alkyl naphthalene sulfonic acid or alkyl sulfo-succinic acid, or a manufacturing method of a multilayer interconnection board given in 9.

[Claim 11]Constitute the above-mentioned conductor circuit from a copper layer, and a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor, Persulfate / acid / copper corrosion-inhibitor system, sulfuric acid / hydrogen peroxide / copper corrosion-inhibitor system, Claim 1 constituted from a solution of ferric chloride / copper corrosion-inhibitor system, a cupric chloride / copper corrosion-inhibitor system, and any one tetra chloride ammine copper / copper corrosion-inhibitor system, or a manufacturing method of a multilayer interconnection board of any one statement of 3 thru/or 10.

[Claim 12]The above-mentioned copper corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole, 6-amino indazole, A manufacturing method of the multilayer interconnection board according to claim 11 constituted from at least one sort of 2,4-diamino-6-phenyltriazine, 2-vinyl-4,6-diamino-s-triazine, 2-methylbenzothiazole, melamine, and 2-N-n-butylmelamine.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Especially this invention relates to the manufacturing method of the suitable multilayer interconnection board what is called for a build up method which laminates an insulating layer and a two or more layers conductor circuit by turns with respect to the manufacturing method of a multilayer interconnection board.

[0002]

[Description of the Prior Art]About the manufacturing method of the multilayer interconnection board by the build up method which used the photopolymer for the layer insulation layer, it is indicated by JP,58-209195,A and JP,3-3297,A, for example.It is important for the insulating layer which constitutes the layered product of a multilayer interconnection board, and a conductor circuit to have pasted up firmly mutually. In order to raise this adhesive strength, it is divided roughly, when forming an insulating layer on a conductor circuit from on a manufacturing process, and when forming a conductor circuit on an insulating layer.

[0003]first, about the former, the art for pasting up an insulating layer firmly on a conductor circuit is variously proposed, as shown, for example in following (1) - (3).

(1) The method of pasting up a conductor and an insulating layer firmly by oxidizing and roughening the surface of the copper which forms the conductor with alkaline sodium chlorite solution or permanganic acid.

(2) With alkaline sodium chlorite solution, alkaline potassium persulfate solution, potash sulfide / sal-ammoniac solution, etc. The method of roughening the surface of a conductor layer and pasting up a conductor and an insulating layer firmly by it by oxidizing the surface of the copper which forms the conductor and performing the post reduction processing as cupric oxide (for example, JP,64-8479,B).

(3) The method of pasting up a conductor and an insulating layer firmly by forming the composite-coatings layer which contains the particles of the thermosetting resin stiffened beforehand on the surface of a conductor layer (for example, JP,59-106918,A).

[0004]on the other hand, also when forming a conductor circuit on the latter insulating layer, the art for pasting up a conductor circuit firmly is variously proposed, as shown, for example in following (4) - (5).

(4) How to form the adhesives layer thru/or resin layer which put in the predetermined filler on the substrate, and roughen this surface selectively (for example, JP,63-49397,B).

(5) How (for example, JP,4-148590,A) to roughen an insulating layer with a potassium permanganate solution, to form a conductor layer in the surface, and to manufacture a multilayer interconnection board.

[0005]Like above-mentioned JP,3-3297,A, processing of both the former and the latter is annexed and the build up method which strengthens adhesion of a conductor circuit and an insulating layer and laminates it is also proposed.

this gentleman method the roughening treatment on the surface of a conductive pattern (6) The oxidation solution of alkaline sodium chlorite solution, Two kinds of treating solutions with the reduced solution which comprises the alkaline aqueous solution of formalin and a potassium hydrate perform, and the roughening solution of chromic acid solution performs roughening treatment on the surface of a layer insulation layer further.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the conventional describing [ above ] build up method, when improving the adhesive property of a conductor circuit and an insulating layer so that it may explain below, there were technical various problems. Namely, make the insulating layer formed on a conductor layer into the method of making it paste firmly, and the method of the above (1), Since the surface of the conductor was

covered by the copper acid ghost, the copper oxide was returned by chemical treatments, such as acid cleaning in a post process, it was easy to produce the haloing or the pink ring phenomenon which an insulating layer carries out partial avulsion and happens, and there was a fault leading to the reliability deterioration of printed wired boards, such as electric insulation. Although reduction removal of the copper acid ghost of a conductor surface was carried out as for the method of the above (2) and the adhesive property with an insulating layer was good, after performing roughening by oxidation treatment of a conductor surface, it was indispensable to have carried out reduction processing, two treating solutions, oxidation and reduction, were needed, and there was a problem that work was complicated. Although the method of the above (3) is the method of pasting up a conductor and an insulating layer firmly via the composite-coatings layer of a conductor surface, further again, Since the composite-coatings layer formed on the surface of the conductor layer served as conduction resistance, when it was going to manufacture a multilayer interconnection board by a beer hall, there was a fault that the connection reliability of a beer hall was low.

[0007] Considering it as the method of on the other hand pasting up firmly the conductor layer formed with plating on the insulating layer, the special adhesives thru/or resin composition into which the predetermined filler was put is newly needed, and the method of the above (4) has the problem of raising the manufacturing cost of a multilayer board. Although use a commercial insulating material (epoxy resin) as an interlayer insulation film, and the method of (5) uses it, and roughens this surface with a potassium permanganate solution without using special adhesives thru/or resin composition, and a conductor layer is made with plating on this, there is a difficulty that adhesive strength is insufficient. the case where this kind of potassium permanganate solution is used although adhesive strength was usually estimated by peel strength (g/cm) — at most — it was the peel strength of 40 (g/cm) grade.

[0008] Although the method of (6) has a problem which uses two sorts of roughening solutions, the oxidation same about the roughening treatment of a conductor layer surface as the above (2), and reduction, and chromic acid solution is used instead of the potassium permanganate solution of (5) about the roughening treatment on the surface of an insulator layer, There was same problem about adhesive strength.

[0009] Therefore, the purpose of this invention is to solve the above-mentioned conventional problem, reinforces the adhesive strength of an insulating layer and a conductor circuit further, and there is in providing the manufacturing method of a reliable multilayer interconnection board. Even if one sort of roughening solutions perform roughening treatment on the surface of a conductor circuit, high adhesive strength is specifically obtained, and moreover, management of a roughening solution is easy, and even if it roughens an insulating layer with a potassium permanganate solution, there is adhesive strength with a conductor layer in realizing roughening treatment which improves by leaps and bounds.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to raise adhesive strength, as a result of carrying out experiment examination variously, as for this invention persons, it was effective in roughening treatment on the surface of a conductor circuit to etch with a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor, and they found out that peel strength improved by leaps and bounds. That is, the roughening surface which carried out very complicated shape where surface area was big, on a conductor circuit is made by this roughening treatment, and an insulating layer formed on this pastes up firmly. In an oxidation reduction process used as roughening treatment on the conventional surface of a conductor circuit, there were many treating solutions and management of each processing condition was complicated.

[0011] A roughening solution which this invention person etc. used here is [ that it is easy to deal with it by 1 acidity or alkalinity ] economically advantageous. An oxide of a conductor is returned by chemical treatments which tend to happen in a roughened surface which does not perform the usual reduction processing, such as acid cleaning of a post process, and it has the feature which haloing or a pink ring phenomenon which an insulating layer carries out partial avulsion and happens does not produce.

[0012] As a desirable roughening solution, persulfate / acid / conductor corrosion-inhibitor system, sulfuric acid / hydrogen peroxide / conductor corrosion-inhibitor system, ferric chloride / conductor corrosion-inhibitor system, a cupric chloride / conductor corrosion-inhibitor system, tetra chloride ammine copper / conductor corrosion-inhibitor system, etc. are mentioned, for example. It is the feature to have an ingredient (this is called conductor corrosion inhibitor) which any roughening solution sticks to the surface of a roughening ingredient and a conductor layer which etch a conductor layer selectively, and controls corrosion of a conductor selectively. In such a roughening solution, in order that a conductor corrosion inhibitor may stick to the surface of a circuit formed by a conductor layer selectively and may prevent etching of a conductor layer of the adsorbed portion, it is presumed that a very complicated roughened surface is acquired.

[0013]When it is using a corrosion inhibitor suitable for a metallic material which constitutes a conductor layer as a conductor corrosion inhibitor in a roughening solution and a case of copper by which normal use is carried out as a conductor layer is hereafter explained to an example, as a desirable copper corrosion inhibitor, they are benzotriazole derivatives, for example. [1,2,3-benzotriazol, 4-or5-methylbenzotriazol, 4-or5-aminobenzotriazol, etc. have a benzotriazol skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] Thiazole derivative [Benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-methylbenzothiazole, 2-phenylthiazole, etc. have a thiazole skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] Imidazole derivative [Imidazole, benzimidazole, 2-methylbenzimidazole, 2-ethyl-5-methylbenzimidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-(4-thiazole) benzimidazole, etc. have an imidazole skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] Indazole [6-amino indazole] A melamine derivative (melamine, N,N-diarylmelamine, 2-N-n-butylmelamine, etc. have a melamine skeleton effective in adsorption to a conductor surface), a triazine derivative [2,4-diamino-6-phenyltriazine, 2,4-diamino-6-methyl-s-triazine, 2-vinyl-4,6-diamino-s-triazine, etc. have a triazine skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] 2-mercapto BENZOKISHI azole, a pyrimidine derivative [Diaminopyrimidine, triamino pyrimidine, tetraminopyrimidine, diamino-mercaptopyrimidine, etc. have a pyrimidine skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] 3,5-diamino-1,2,4-triazole, alkane thiols [ $C_nH_{2n+1}SH$ ] Thiourea derivative [Thiourea, 1-phenyl-2-thiourea, ethylenethiourea, etc. have a thiourea skeleton effective in adsorption to a conductor surface.] An ethanol thiol, dodecyl mercaptan, 2-mercaptoethanol, etc. are mentioned. Preferably, they are 2-mercaptobenzimidazole, 6-amino indazole, 2,4-diamino-6-phenyltriazine, 2-vinyl-4,6-diamino-s-triazine, 2-methylbenzothiazole, melamine, and 2-N-n-butylmelamine. As concentration of a copper corrosion inhibitor in a roughening solution, 0.01-10 g/l of the ranges of 0.1-2 g/l are preferably good.

[0014]Next, this invention persons performed detailed experiment examination also about roughening treatment of an insulating layer surface for pasting up a conductor circuit firmly on an insulating layer. As a result, very effective knowledge which is explained below was acquired. Namely, roughening treatment of the surface of an insulating layer is carried out in solution of an alkaline permanganate, Then, removing a degradation layer which carried out dissolution removal of manganese dioxide formed in a surface, for example with solutions, such as hydroxylamine salt, and was produced in roughening treatment subsequently to an insulating layer surface using solution of a surface-active agent found out a very effective thing. In order to paste up a conductor circuit firmly on an insulating layer especially, it finds out that removal of this degradation layer is very important.

[0015]In order to remove a degradation layer, methods, such as a removing method and ultrasonic cleaning, are also mechanically considered, for example with a brush etc., but. In a wiring board which has this kind of minute pattern, these methods had fear of damages, such as pattern collapse, and it was unsuitable for removal in a detailed part of an insulating layer, and it turned out that homogeneity is scarce. Then, this invention person is only immersed in surface-active agent solution as mentioned above, and used to find out that it is possible to remove a degradation layer extremely for a short time.

[0016]A surface-active agent of a cation system which has solubilization and a thickening effect as a surface-active agent used for this invention an anionic system thru/or if needed is used together and used. It can illustrate as what has a specifically effective surface-active agent as shown below.

(1) Anionic system : either of the mixtures or those mixtures of quarternary ammonium salt of either of the metal salt of alkyl naphthalene sulfonic acid and alkyl sulfo-succinic acid or those mixture (2) cation system: carbon totals 8-50, etc. can be mentioned. When a still more concrete compound name is mentioned, for example as an anionic system surface-active agent, there are sodium dodecyl sulfate, sodium dodecyl benzenesulfonate, sulfo- di-2-ethylhexyl succinate sodium, etc. On the other hand, if a cation system surface-active agent is illustrated, a triethanolamine toluenesulfonic acid salt, a triethanolamine dodecylbenzenesulfonic acid salt, Sept Iles trimethylammonium chloride, etc. are typical. As concentration of a surface-active agent, 1-500 g/l of the ranges of 5-200 g/l are preferably good.

[0017]As mentioned above, although it faced manufacturing a multilayer interconnection board by a build up method and roughening treatment of a conductor layer surface for raising adhesive strength of a wiring conductor layer and a layer insulation layer and roughening treatment of an insulating layer surface were explained, In this invention, it is performing both roughening treatment for one of roughening treatment of these still more preferably.

[0018]When a purpose achievement means of this invention is concretely summarized to below and is explained to it, the above-mentioned purpose, In a method of repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method, It is attained by a manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of processing roughening treatment of a conductor surface after said conductor circuit formation

process with a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor.

[0019]In a method of the above-mentioned purpose repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method, After roughening roughening treatment on the surface of an insulator layer after said interlayer insulation film formation process in alkaline permanganate solution, Dissolution removal of manganese dioxide formed in the surface is carried out, and it is attained also by a manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of removing a degradation layer produced in an insulating layer surface in solution which subsequently contains a surface-active agent.

[0020]In a method of the above-mentioned purpose repeating a conductor circuit formation process and an interlayer insulation film formation process by turns, and furthermore manufacturing a multilayer interconnection board with a build up method, Make roughening treatment of a conductor surface after said conductor circuit formation process into a process processed with a roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor, and. After roughening roughening treatment on the surface of an insulator layer after said interlayer insulation film formation process in alkaline permanganate solution, Dissolution removal of manganese dioxide formed in the surface is carried out, and it is attained by a manufacturing method of a multilayer interconnection board which changes as a process of removing a degradation layer produced in an insulating layer surface in solution which subsequently contains a surface-active agent.

[0021]If a substrate used here when manufacturing a multilayer interconnection board, and insulating resin which forms a layer insulation layer are explained, To first, an insulation sheet for which glass fiber was fabricated by resin like that by which normal use is carried out as a substrate, for example. As a substrate (marketed as a glass epoxy copper-clad laminate sheet as what is generally called a copper-clad laminate sheet, and a typical thing) which formed conductor thin films, such as copper foil, in both sides or one side, or a inner layer, Two or more sheets in which a circuit pattern is already formed are laminated, and a laminate sheet etc. which carried out press forming are used. A laminate sheet which uses a ceramics sheet instead of such a resin substrate depending on a use is also used.

[0022]As insulating resin which forms a layer insulation layer, an epoxy resin, epoxyacrylate resin, urethane acrylate resin, polyimide resin, polyester resin, bismaleimide triazine resin, etc. which have photosensitivity, for example are mentioned. Preferably, the ingredient is a negative type photosensitive resin composition which uses as the main ingredients resin obtained from novolak type epoxy resin including (1) acrylic ester or methacrylic acid ester as a substructure. Or (2) and (a) cresol novolak type epoxy resin, To two class hydroxyl groups of an unsaturated compound in which an acid equivalent / weight per epoxy equivalent ratio is obtained by carrying out an addition reaction in 0.1-0.98, one sort or two sorts or more of novolak type epoxy resin and unsaturated carboxylic acid which are chosen from a group which consists of a phenol BORAKKU type epoxy resin. A photopolymerization nature unsaturated compound produced in isocyanate ethyl methacrylate by the isocyanate equivalent / hydroxyl equivalent ratio reacting in 0.1-1.2 100 weight sections, (b) 2-benzyl-2-dimethylamino 1 - (4-morpholinophenyl)- Negative type photosensitive resin composition which contains 0.1 to 20 weight section for butan-1-one. As (3) essential ingredients, or a prepolymer of diallyl phthalate of the (a) molecular weights 3,000-30,000, (b) At least one or more sorts of polyfunctional unsaturated compounds chosen from a group which consists of acrylate or methacrylate, and oligoesters methacrylate of a polyhydroxy compound, (c) A negative type photosensitive resin composition containing a photopolymerization initiator, the (d) epoxy resin, a hardening agent of the (e) epoxy resin, and (f) melamine or its derivative. At a room temperature which is a resultant of an epoxy resin and unsaturated carboxylic acid which carried out (4) and (a) average and had two or more epoxy groups per molecule, or a multifunctional compound of a solid state, (b) Polyfunctional acrylate or polyfunctional methacrylate liquid at a room temperature which has two or more ethylenic linkages per molecule, (c) It is a negative type photosensitive resin composition containing a photopolymerization initiator, the (d) epoxy resin, a hardening agent of the (e) epoxy resin, and (f) melamine or its derivative.

[0023]As a conductor layer to laminate, although copper is common, in addition to this, a conductor metal of others, such as nickel, can also be used if needed. As for a conductor layer laminated more than a two-layer eye on a substrate, a plating layer is used as everyone knows. Although it can also form with nonelectrolytic plating as a plating layer, since plating time becomes long, after usually forming a foundation layer with nonelectrolytic plating thinly, only thickness required of electroplating is formed.

[0024]although a concrete manufacturing method of a multilayer interconnection board which this invention makes the purpose is explained in full detail by a paragraph of an example, if an outline is shown about a procedure of a typical manufacturing process -- the following process A-D -- it becomes like. A multilayer interconnection board which can take various connection configurations between conductor circuits considered



as a request combining each of these processes suitably is manufactured.

Process : (A) Copper-clad laminate sheet → breakthrough formation → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning, or, Copper-clad laminate sheet → etching-resist → conductor circuit formation → breakthrough formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation / patterning (B) process : Insulating-layer roughening → surface degradation layer removal → plating catalyst grant → copper-plating → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning. (C) Process : copper-clad laminate sheet → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → — insulating-layer formation / patterning (D) process: — they are breakthrough formation → insulating-layer roughening → surface degradation layer removal → plating catalyst grant → copper-plating → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning. It is preferred that they are a double-sided two-layer board and a laminate sheet of three or more layers of a laminate sheet press method which has a circuit in the inner layer as a copper-clad laminate sheet.

[0025]

[Function]As roughening art of the insulating layer surface for pasting up a conductor circuit firmly on an insulating layer, in this invention. Although dissolution removal of manganese dioxide formed in the surface after roughening in the solution of the alkaline permanganate in the insulating layer is carried out (for example, it dissolves with hydroxylamine salt) and the degradation layer produced in the insulating layer surface next is removed using the solution of a surface-active agent, In this method, an operation of a surface-active agent becomes very important. Then, when an operation of a surface-active agent is explained, by humidity and osmosis operation, first, unfold a degradation layer, a degradation thing dissociates and ranks second from the surface, and sticks to a surface-active agent, and drop out of the roughening surface, and it is distributed or suspended to detailed particles, and by this, A degradation layer is easily removable from the roughened surface of an insulating layer. Thus, since the formed roughened surface constitutes the organization in which surface area is large and complicated, the circuit conductor formed on it is pasted up firmly. In order to paste up a conductor circuit firmly on an insulating layer, removal of a degradation layer is very important. In order to paste up a conductor circuit on such a roughened surface firmly, the thing of a conductor circuit which you form a ground with nonelectrolytic plating at least, and is made for a conductor to eat into a complicated organization becomes important.

[0026]Next, in order to improve the adhesive property of a conductor layer and the resin insulating layer formed in this conductor layer upper part, in this invention, a conductor layer surface is etched with the roughening solution containing a conductor corrosion inhibitor. Since the roughening surface which carried out very complicated shape where surface area was big, on the conductor circuit since the conductor corrosion inhibitor in a roughening solution stuck to a conductor surface selectively, the etch rate of this part fell and a conductor surface was etched unevenly was obtained, this is considered.

[0027]As mentioned above, in order to have acquired the complicated-shaped copper roughened surface, by the conventional method, two sorts of roughening solutions are required, copper oxide was once grown up into the copper surface by oxidation treatment, and the surface of this copper oxide had been obtained by carrying out reduction processing. Although this method can be considered as the adhesive strength of a usable level, the reduction processing condition needed to be strictly managed like new liquid phase reduction place science and engineering. However, process control and handling are easy and the roughening solution of this invention has them at 1 acidity or alkalinity. [economically advantageous] In this invention, it has the haloing which the insulating layer which the oxide of copper by chemical treatments, such as acid cleaning of a post process, which tends to happen by the conventional roughening treatment was returned, and was formed in the upper part carries out partial avulsion, and happens, or the feature which a pink ring phenomenon does not produce. Manufacture of the reliable build up multilayer interconnection board was attained by putting in the process which raises the adhesive property of such a conductor circuit and an insulating layer.

[0028]

[Example]Hereafter, according to the manufacturing process figure shown in drawing 1 and drawing 2, this invention is explained in more detail. The multilayer interconnection board of this invention is manufactured with what is called a build up method that repeats a conductor circuit (circuit pattern) formation process and an interlayer insulation film formation process two or more times by turns, and laminates them.

The multilayer interconnection board which can take various connection configurations between the conductor circuits specifically required of same process A-D as having been shown previously combining the typical process of a statement arbitrarily was manufactured.



[0029](A) Process : copper-clad laminate sheet → breakthrough formation → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning, or copper-clad laminate sheet → etching-resist → conductor circuit formation → breakthrough formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning.

(B) Process : insulating-layer roughening → surface degradation layer removal → plating catalyst grant → copper-plating → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning.

(C) Process : copper-clad laminate sheet → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning.

(D) Process : breakthrough formation → insulating-layer roughening → surface degradation layer removal → plating catalyst grant → copper-plating → etching-resist → conductor circuit formation → conductor surface roughening → insulating-layer formation and patterning.

[0030]<Example 1> This example explains the example which manufactured the multilayer interconnection board of a total of four layers (one side two-layer) of both sides combining the above-mentioned process A and the process B.

According to section process drawing of drawing 1, it explains one by one below.

[0031]Drawing 1 (a) process: Prepare the copper-clad laminate sheet which pasted the copper foil 102 together for both sides of the glass epoxy laminate sheet 101 as the substrate 100.

Drawing 1 (b) process: Open the breakthrough 103 in the substrate 100 with a drill.

Drawing 1 (c) process: The dry film for resist creation which is not illustrated to substrate both sides was laminated, the mask in which the predetermined circuit pattern was formed beforehand was hit and developed [exposed and], resist extracted, and the pattern was formed. The copper foil 102 was etched by having made this into etching resist, and the conductor circuit 104 was formed. After removing resist, roughening treatment of the conductor surface of this substrate was carried out with the roughening solution of persulfate / acid / a copper corrosion-inhibitor system, and the conductor roughened surface 105 was formed. The used roughening solution and its roughening condition are as follows. The presentation of a roughening solution: It is  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 g/l) as persulfate, and is the presentation of 2-mercaptobenzimidazole (0.5 g/l) as  $98\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 ml/l) and a copper corrosion inhibitor as acid.

Roughening conditions: It is spray etching at 40 \*\* of solution temperature.

Drawing 1 (d) process: After roughening treatment, it rinsed and dried and the insulating layer 106 was formed on this substrate. The used insulating resin is a photosensitive resin composition, and the preparation is as follows.

(1) The ethylcellosolve acetate (800 weight sections) solution of cresol-novolak-type-epoxy-resin EOCN102 (made by Nippon Kayaku) (1095 weight sections), The ethylcellosolve acetate (100 weight sections) solution of acrylic acid (69 weight sections), a benzyltrimethylammonium chloride salt (seven weight sections), and p-methoxy phenol (three weight sections) was mixed at 60 \*\*, and it was made to react at 80 \*\* for 15 hours. Mix in the ethylcellosolve acetate (100 weight sections) solution of isocyanate ethyl methacrylate (163 weight sections) and dibutyltin dilaurate (0.5 weight section), and the obtained unsaturated compound solution is made to react at 60 \*\*. Furthermore methanol (ten weight sections) was added and the solution of the photopolymerization nature unsaturated compound was obtained.

[0032]To this solution (175 weight sections), it is the 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-Butan-1-one (Ciba-Geigy IRGACURE369) (ten weight sections), The micro ace P-4 (the product made from Japanese talc, particle talc) (seven weight sections), the crystallite 5V (made in Tatsumori, silica particles) (36 weight sections), and Thau Rudd 7100 (the Tohto Kasei make.) Amine acrylate (five weight sections), Phthalocyanine Green (one weight section), 2-methylimidazole (three weight sections), and MODAFURO (made by Mitsubishi Monsanto) (0.1 weight section) were blended, it mixed uniformly using 3 roll mills, and the photosensitive resin composition solution was adjusted.

[0033]Drawing 1 (e) process : At 80 \*\*, perform predrying for 30 minutes and the insulating layer 106 which consists of a coat of the above-mentioned resin composition is ranked second, It prepares for conductor circuit formation of a two-layer eye by  $600 \text{ mJ/cm}^2$  using a high-pressure mercury lamp, Solvent development is performed, the insulating resin 106 is etched selectively, and is patterned [ it exposes via the predetermined mask which is not illustrated, and ], and the predetermined region of the Shimoji conductor circuit 104 required for an electrical link was exposed, and in order to raise the membraneous quality of insulating resin further, it

heated for 30 minutes at 150 \*\*. Subsequently, the patterned above-mentioned insulating resin layer 106 was roughened in the solution of the alkaline permanganate, and the roughened surface 110 was formed. The used roughening solution and its roughening condition are as follows.

A presentation and roughening conditions of a roughening solution: It is immersed for 30 minutes by  $\text{KMnO}_4$  (60 g/l) and 80 \*\* of  $\text{NaOH}$  (40 g/l):solution temperature.

[0034]Manganese dioxide 108 adhering to this substrate face was dissolved in hydroxylamine hydrochloride solution 3%, and the degradation layer 109 produced in the insulating layer surface next was removed using the solution of a surface-active agent. The solution of the used surface-active agent and its processing condition are as follows.

Sodium dodecyl sulfate (50 g/l): It is immersed for 60 seconds by 25 \*\* of solution temperature.

[0035]In order to activate drawing 1 (f) process:, next a roughened surface, after being immersed in plating catalytic liquid and forming 0.2 micrometer of ground conducting films with nonelectrolytic plating, 25 micrometers of thickness attachment electrolytic copper plating were performed, and the copper plating layer 111 was formed. All use a commercial item and perform a treating solution by the well-known plating method.

[0036]Drawing 1 (g) process: Repeat the again same method as the drawing 1 (c) process. That is, etching resist is formed on the copper plating layer 111, and the conductor circuit layer 112 is formed through the process of exposure, development, etching, and resist removing. Subsequently, the conductor circuit surface is roughened by the same method, and the roughened surface 113 is formed.

[0037]Drawing 1 (h) process: Pattern by the same method as a part of drawing 1 (e), and expose a conductor circuit side required for connection, after repeating drawing 1 (d) finally and forming the insulating layer 114 (it is considered as solder resist). Thus, as illustrated, the wiring board of the one side two-layer laminated structure was obtained.

[0038]Thus, according to the valuation method of JIS-C-6481, peel strength (g/cm) was measured for the adhesive strength of the conductor layer of a wiring board and insulating layer which were obtained, and the existence of the halo on a conductor circuit was observed, and the result was displayed all over Table 1. The result of the comparative example mentioned later was also shown in front. The peel strength of this example shows 852 and is improving remarkably as contrasted with a comparative example (being the highest thing 38) so that clearly from this table. There is also no halo, adhesion was extremely excellent in adhesive strength well, and the reliable multilayer interconnection board was realized.

[0039]

[Table 1]

&lt; 表 1 &gt;

実施例	ピール強度 (g/cm)	ハローの有無
1	8 5 2	無し
2	9 3 5	無し
3	6 2 8	無し
4	9 6 0	無し
5	8 8 2	無し
6	9 5 3	無し
7	6 8 2	無し
8	9 8 0	無し
9	9 8 5	無し
1 0	7 6 6	無し
1 1	7 5 8	無し
1 2	6 2 7	無し
1 3	8 9 0	無し
比較例	ピール強度 (g/cm)	ハローの有無
1	3 8	有り
2	1 5	有り
3	2 8	有り

[0040]<Example 2> This example manufactures the multilayer interconnection board of a total of three layers of one side, and six layers of both sides. That is, on the wiring board obtained in Example 1, in order that both sides might laminate a conductor layer and one layer of insulating layers at a time further, the repeating process of pattern formation increased only the part. First, it is made to be the same as that of the roughening treatment of the insulating layer surface of the drawing 1 (e) process after the final process (drawing 1 (h) process) of Example 1, Surface roughening treatment of the insulating layer 114 was performed, and, subsequently even the pattern process of the insulating layer of - drawing 1 (h) was repeatedly processed by the same manufacturing process as Example 1 fundamentally as the plater of drawing 1 (f).

[0041]It is as follows when a point which is different from Example 1 with material and a disposal method is stated to process order.

(1) In the surface roughening place process of the conductor circuit 104 of drawing 1 (c), the copper corrosion inhibitor "2-mercaptobenzimidazole" in a roughening solution was first changed into melamine.

[0042](2) In the insulation layer forming process of drawing 1 (d), the presentation of the insulating resin 106 was changed as follows. Namely, diaryl alt.phthalate resin (average molecular weight 10,000) (100 weight sections), Pentaerythritol tetraacrylate (20 weight sections), benzophenone (four weight sections), 4,4'-bis(N,N'-dimethylamino)benzophenone (the amount part of duplexs), A bisphenol A type epoxy resin (30 weight sections), 2-phenylimidazole (one weight section), Melamine (five weight sections), silicone oil (five weight sections), Phthalocyanine Green (the amount part of duplexs), ethylcellosolve acetate (30 weight sections), and butylcellosolve acetate (30 weight sections) were blended, it mixed uniformly using 3 roll mills, and the photosensitive resin composition solution was adjusted.

(3) In the process of patterning the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the light exposure in the high-pressure mercury lamp was changed into 900 mJ/cm<sup>2</sup> from 600 mJ/cm<sup>2</sup>.

[0043]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the

evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 935 so that clearly from a table, and adhesive strength is improving further from Example 1.

[0044]<Example 3> Two layers of one side accumulated according to the same manufacturing process fundamentally with Example 1, and the multilayer interconnection board of a total of eight layers of both sides was manufactured. A point which is different from Example 1 in this example is as follows.

(1) Four layers of glass epoxy double-sided copper-clad laminate sheet containing an inner layer circuit was first used as the double-sided copper-clad laminate sheet 100 of drawing 1 (a).

(2) In the surface roughening place process of the conductor circuit 104 of drawing 1 (c), the copper corrosion inhibitor "2-mercaptobenzimidazole" in a roughening solution was changed into 2-N-n-butylmelamine.

[0045](3) In the insulation layer forming process of drawing 1 (d), the presentation of the insulating resin 106 was changed as follows.

(a) Mix cresol novolak epoxy resin (175 weight sections) and butyl-cellosolve acetate (75 weight sections) of the weight per epoxy equivalent 225, carry out temperature up and make it dissolve to 90 \*\*. 2,5-JITASHARU butylhydroquinone (0.02 weight section), N, and N' dimethylaniline (1.75 weight sections) and acrylic acid (22.4 weight sections) were made to add and react here, and epoxy vinyl (weight per epoxy equivalent 560) was obtained.

(b) Epoxy vinyl (100 weight sections), pentaerythritol tetraacrylate (20 weight sections) which were obtained, Benzophenone (four weight sections), 4,4'-bis(N,N'-dimethylamino)benzophenone (the amount part of duplexs), A bisphenol A type epoxy resin (40 weight sections), imidazole (1') ethyl-s-triazine (the amount part of duplexs), Melamine (three weight sections), silicone oil (five weight sections), Phthalocyanine Green (the amount part of duplexs), ethylcellosolve acetate (30 weight sections), and butyl-cellosolve acetate (30 weight sections) were blended, it mixed uniformly using 3 roll mills, and the photosensitive resin composition solution was adjusted.

[0046](4) In the process of patterning the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the light exposure in the high-pressure mercury lamp was changed into  $900 \text{ mJ/cm}^2$  from  $600 \text{ mJ/cm}^2$  like Example 2.

[0047](5) In the surface roughening treatment process of the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the immersion time to the inside of surface-active agent solution was shortened from 60 seconds at 30 seconds, and the solvent wiping removal of the degradation layer was carried out.

[0048]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 628 so that clearly from a table, and it turns out that adhesive strength is improving remarkably as compared with the conventional comparative example of what is inferior to Example 1 for a while.

[0049]<Example 4> This example manufactures the multilayer interconnection board of a total of three layers of one side, and six layers of both sides like Example 2. A point which is different from Example 2 in this example is as follows.

(1) In the surface roughening place process of the conductor circuit 104 of drawing 1 (c), the copper corrosion inhibitor "melamine" in a roughening solution was changed into 6-amino indazole.

(2) The presentation of the insulating resin 106 was changed into the same thing as Example 1 in the insulation layer forming process of drawing 1 (d).

(3) In the process of patterning the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the light exposure in the high-pressure mercury lamp was made into  $600 \text{ mJ/cm}^2$  like Example 1.

[0050](4) In the surface roughening treatment process of the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the degradation layer solvent wiping removal by the solution of a surface-active agent was changed into the following conditions. It is considered as a surface-active agent and immersed for 30 seconds by 25 \*\* of 1-o-undecenoic acid sodium (50 g/l):solution temperature.

[0051]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 960 so that clearly from a table, and adhesive strength improved further rather than Example 2.

[0052]<Example 5> Four layers of one side accumulate this example, and it shows the example of manufacture of the multilayer interconnection board of a total of eight layers of both sides. On the wiring board obtained in Example 4, in order that both sides might laminate a conductor layer and one layer of insulating layers at a time further, the repeating process of pattern formation increased only the part from Example 4. That is, after the final process of Example 4, a drawing 1 (e) - (h) process is repeated further, four layers of one side stack, and it

is considered as a raising. Each fundamental manufacturing process was processed by the same manufacturing process as Example 1.

[0053] It is as follows when a point which is different from Example 1 with material and a disposal method is stated to process order.

(1) In the surface roughening place process of the conductor circuit 104 of drawing 1 (c), the copper corrosion inhibitor "2-mercaptobenzimidazole" in a roughening solution was changed into 6-vinyl-4,6-diamino-s-triazine.

(2) In the surface roughening treatment process of the insulating resin 106 of drawing 1 (e), the degradation layer solvent wiping removal by the solution of a surface-active agent was changed into the following conditions. It is considered as a surface-active agent and immersed for 60 seconds by 25 \*\* of sulfo- di-2-ethylhexyl succinate sodium (50 g/l): solution temperature.

[0054] Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 882 so that clearly from a table, and the twist of adhesive strength also improved further in the Example 1.

[0055] <Example 6> This example explains the example which manufactured the multilevel interconnection base of a total of four layers (one side two-layer lamination) of both sides combining the above-mentioned process C and the process D.

Hereafter, according to section process drawing of drawing 2, it explains one by one.

Fundamentally, this example is also the same as each process of drawing 1 shown in Example 1. However, a part of timing which opens the penetrating port 103, and material and a disposal method are changed.

[0056] Drawing 2 (a) process: Prepare the copper-clad laminate sheet which pasted the copper foil 102 together for both sides of the glass epoxy laminate sheet 101 as the substrate 100 at the same process as the drawing 1 (a) process of Example 1.

Drawing 2 (b) process: At the process of corresponding to drawing 1 (c) of Example 1, the dry film for resist creation which is not illustrated to substrate both sides was laminated, the mask in which the predetermined circuit pattern was formed beforehand was hit and developed [exposed and], resist extracted, and the pattern was formed. The copper foil 102 was etched by having made this into etching resist, and the conductor circuit 104 was formed. After removing resist, roughening treatment of the conductor surface of this substrate was carried out with the roughening solution of persulfate / acid / a copper corrosion-inhibitor system, and the conductor roughened surface 105 was formed. The used roughening solution and its roughening condition are as follows.

[0057] The presentation of a roughening solution: It is  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 g/l) as persulfate, and is spray etching at 40 \*\* of 2-mercaptobenzothiazole (0.5 g/l): solution temperature as 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 ml/l) and a copper corrosion inhibitor as acid.

Drawing 2 (c) process: At the process of corresponding to drawing 1 (d) of Example 1, after roughening treatment, it rinsed and dried and the insulating layer 106 was formed on this substrate. The used insulating resin is the same as that of the photosensitive resin composition used for Example 2.

Drawing 2 (d) process: At the process of corresponding to drawing 1 (e) of Example 1, give the above-mentioned resin layer, perform predrying for 30 minutes at 80 \*\*, and it ranks second. It prepares for conductor circuit formation of a two-layer eye by  $600 \text{ mJ/cm}^2$  using a high-pressure mercury lamp. Solvent development is performed, the insulating resin 106 is etched selectively, and is patterned [it exposes via the predetermined mask which is not illustrated, and], and the predetermined region of the Shimoji conductor circuit 104 required for an electrical link was exposed, and in order to raise the membrane quality of insulating resin further, it heated for 30 minutes at 150 \*\*. Then, the patterned insulating resin layer 106 was roughened in the solution of the alkaline permanganate, and the roughened surface 110 was formed. The used roughening solution and its roughening condition are as follows.

$\text{KMnO}_4$  (60 g/l),  $\text{NaOH}$  (40 g/l): It is immersed for 40 minutes by 80 \*\* of solution temperature.

Manganese dioxide 108 adhering to this substrate face was dissolved in hydroxylamine hydrochloride solution 3%, and the degradation layer 109 produced in the insulating layer surface next was removed using the solution of a surface-active agent. The solution of the used surface-active agent and its processing condition are as follows. Sulfo- di-2-ethylhexyl-succinate sodium (50 g/l): It is immersed for 60 seconds by 25 \*\* of solution temperature.

[0058] Drawing 2 (e) process: Open the breakthrough 103 in a through hole formation area with a drill by the process of corresponding to drawing 1 (b) of Example 1.

Drawing 2 (f) process – (h) process: It is the same process with the drawing 1 (f) – (h) process of Example 1, respectively.

[0059] Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It was the peel strength 953 so that clearly from a table, and adhesive strength of a twist improved further in the Example 1, and showed the characteristic comparatively near Example 2.

[0060] <Example 7> Although this example shows the example of manufacture of the multilayer interconnection board which comprises a layered product of a total of three layers of one side, and six layers of both sides like Example 2, the timing of the process of forming a penetrating port with a drill differs. Although the numbers of laminations differ, since an order of a manufacturing process is comparatively similar to the process of drawing 2 shown in Example 6, drawing 2 is quoted and explained hereafter.

[0061] First, the drawing 2 (a) – drawing 2 (c) process is processed like Example 6. However, unlike the case of Example 6, the roughening solution and processing condition in a surface roughening treatment process of the conductive pattern 104 of the drawing 2 (b) process were performed as follows.

It is  $\text{S}_2\text{O}_8$  (200 g/l) as persulfate ( $\text{NH}_4$ ), and is spray etching at 40 \*\* of 2-methylbenzothiazole (0.5 g/l): solution temperature as 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 ml/l) and a copper corrosion inhibitor as acid. Next, the formation process of the penetrating port by the drill of drawing 2 (e) and the process from the pattern formation of the insulating resin layer 106 of drawing 2 (d) to the surface roughening treatment are put in and changed, the formation process of the penetrating port by the drill of drawing 2 (e) is performed previously, and it is a process of drawing 2 (d) after that. [The process of corresponding to drawing 1 (e)] is carried out. Future processes are the same as that of drawing 2 (f) of Example 6 – drawing 2 (h). However, in the surface roughening treatment process of the insulating resin layer 106 after the pattern formation of drawing 2 (d), the removal process of the degradation layer 109 using the solution of a surface-active agent was made into the conditions shown below.

Alkyl diphenyl-ether disulfon acid sodium (50 g/l), alkyl alkanol DOAMIDO (20 g/l: friend NON L-01, Kao make): It is immersed for 30 seconds by 25 \*\* of solution temperature.

[0062] Thus, after obtaining an one side two-layer laminated structure, the wiring board of three layers of one side, and double-sided a total of six layer systems was obtained by repeating the surface roughening treatment of the insulating resin layer in drawing 2 (d), and the drawing 2 (f) – drawing 2 (h) process further.

[0063] Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It was the peel strength 682 so that clearly from a table, and although adhesive strength was inferior to Example 6, it showed the characteristic comparatively near Example 3.

[0064] <Example 8> Although Example 5 and the example of manufacture of the multilayer interconnection board which comprises a layered product of a total of four layers of one side and eight layers of both sides similarly are shown, the timing of the process of forming a penetrating port with a drill differs. Although the numbers of laminations differ, an order of a manufacturing process is the same process as fundamentally as Example 7. Therefore, the explanation which overlaps here is omitted and only a different point from Example 7 is shown below.

[0065] (1) Unlike the case of Example 6, the roughening solution and processing condition in a surface roughening treatment process of the conductive pattern 104 of the drawing 2 (b) process were first performed as follows. 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (120ml/(l.)), 35% $\text{H}_2\text{O}_2$  (80ml/(l.)), 2-mercaptobenzimidazole (0.5 g/l): It is spray etching at 40 \*\* of solution temperature.

(2) The same insulating resin as Examples 2 and 6 was used for the insulating resin 106 of the drawing 2 (c) process.

(3) The sodium dodecyl sulfate as Example 1 with same processing condition of the removal process of the degradation layer 109 using the solution of a surface-active agent on the surface roughening treatment process of the insulating resin layer 106 after the pattern formation of drawing 2 (d) (5 g/l) : it was considered as immersion for 30 seconds by 25 \*\* of solution temperature.

[0066] Thus, after obtaining an one side two-layer laminated structure, the wiring board of four layers of one side, and double-sided a total of eight layer systems was obtained by repeating the surface roughening treatment of the insulating resin layer in drawing 2 (d), and the drawing 2 (f) – drawing 2 (h) process twice further.

[0067] Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was



displayed all over Table 1. It is the peel strength 980 so that clearly from a table, and adhesive strength improved remarkably.

[0068]<Example 9> By the same down stream processing as Example 7, the multilayer interconnection board which comprises a layered product of a total of five layers of one side and ten layers of both sides was manufactured. Although the numbers of laminations differ, an order of a manufacturing process is the same process as fundamentally as Example 7. Therefore, the explanation which overlaps here is omitted and only a different point from Example 7 is shown below.

[0069](1) Unlike the case of Example 6, the roughening solution and processing condition in a surface roughening treatment process of the conductive pattern 104 of the drawing 2 (b) process were first performed as follows.  $\text{FeCl}_3$  (370 g/l), 2-mercaptobenzimidazole (0.05 g/l): It is spray etching at 40 \*\* of solution temperature.

(2) The same insulating resin as Example 3 was used for the insulating resin 106 of the drawing 2 (c) process.

(3) In the surface roughening treatment process of the insulating resin layer 106 after the pattern formation of drawing 2 (d), the processing condition of the removal process of the degradation layer 109 using the solution of a surface-active agent was considered as immersion for 30 seconds by 25 \*\* of 1-o-undecenoic acid sodium (20 g/l):solution temperature. Thus, after obtaining an one side two-layer laminated structure, the wiring board of five layers of one side, and double-sided a total of ten layer systems was obtained by repeating the surface roughening treatment of the insulating resin layer in drawing 2 (d), and the drawing 2 (f) - drawing 2 (h) process 3 times further.

[0070]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 985 so that clearly from a table, and adhesive strength improved remarkably.

[0071]<Example 10> Although this example shows the example of manufacture of the multilayer interconnection board which comprises a layered product of a total of three layers of one side, and six layers of both sides like Example 2, the timing of the process of forming a penetrating port with a drill differs. Although the numbers of laminations differ, since an order of a manufacturing process is comparatively similar to the process of drawing 2 shown in Example 6, drawing 2 is quoted and explained hereafter.

[0072]First, the drawing 2 (a) - drawing 2 (b) process is processed like Example 6. However, unlike the case of Example 6, the roughening solution and processing condition in a surface roughening treatment process of the conductive pattern 104 of the drawing 2 (b) process were performed as follows.

$\text{CuCl}_2$  (250 g/l), 36% $\text{HCl}$  (130 ml/l), 6-amino indazole (0.2 g/l): It is spray etching at 40 \*\* of solution temperature.

[0073]Subsequently, in the formation process of the insulating resin 106 of drawing 2 (c), the same resin as what was used for Examples 3 and 9 was used.

[0074]Subsequently, in the surface roughening treatment process of the insulating resin layer 106 after the pattern formation of drawing 2 (d), it was considered as immersion for 60 seconds by 25 \*\* of DODESHI nil sodium benzenesulfonate (20 g/l):solution temperature as a processing condition of the removal process of the degradation layer 109 using the solution of a surface-active agent.

[0075]Then, the formation process of the penetrating port 103 by the drill of drawing 2 (e) is shifted after drawing 2 (f) - drawing 2 (g), is moved just before the drawing 2 (h) process, and each process is carried out.

[0076]Thus, after obtaining an one side two-layer laminated structure, the wiring board of three layers of one side, and double-sided a total of six layer systems was obtained by repeating the surface roughening treatment of the insulating resin layer in drawing 2 (d), and the drawing 2 (f) - drawing 2 (h) process further.

[0077]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 766 so that clearly from a table, and adhesive strength improved remarkably.

[0078]<Example 11> Although this example shows the example of manufacture of the multilayer interconnection board which comprises a layered product of a total of four layers of one side, and eight layers of both sides like Example 5, the timing of the process of forming a penetrating port with a drill differs. Although the numbers of laminations differ, since an order of a manufacturing process is comparatively similar to the process of drawing 2 shown in Example 6, drawing 2 is quoted and explained hereafter.

[0079]First, the drawing 2 (a) - drawing 2 (b) process is processed like Example 6. However, unlike the case of Example 6, the roughening solution and processing condition in a surface roughening treatment process of the

conductive pattern 104 of the drawing 2 (b) process were performed as follows.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (450 g/l),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a 28% ammonia solution (15 ml/l), 2,4-diamino-6-phenyltriazine (0.5 g/l): It is spray etching at 40 °C of solution temperature.

[0080]Subsequently, in the formation process of the insulating resin 106 of drawing 2 (c), the same resin as what was used for Examples 1, 4, and 5 was used.

[0081]Subsequently, in the surface roughening treatment process of the insulating resin layer 106 after the pattern formation of drawing 2 (d), it was considered as immersion for 30 seconds by 25 °C of sulfo- di-2-ethylhexyl succinate sodium (50 g/l):solution temperature as a processing condition of the removal process of the degradation layer 109 using the solution of a surface-active agent.

[0082]Next, the formation process of the penetrating port 103 by the drill of drawing 2 (e) is made deferment, drawing 2 (f) - drawing 2 (h) are carried out, and one side two-layer structure is acquired. Then, a repetition one side three-tiered structure is again obtained for drawing 2 (d) and drawing 2 (f) - drawing 2 (h). The formation process of the penetrating port 103 by the drill of drawing 2 (e) is carried out in this stage. Then, drawing 2 (d) and drawing 2 (f) - drawing 2 (h) are repeated again, and the wiring board eventually laminated by total of one side 4 layer system and eight layers of both sides is obtained.

[0083]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 768 so that clearly from a table, and adhesive strength improved remarkably.

[0084]<Example 12> In each process of Example 1, the liquid composition and the processing condition which are used at the roughening treatment process of a conductor surface and the process of removing the degradation layer of an insulating layer surface were changed as follows, were carried out, and the same wiring board as Example 1 was manufactured.

[0085](1) The roughening solution and roughening treatment conditions of a conductor layer are as follows. As persulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 g/l), It etches into the roughening tub of 40 °C of 2-mercaptobenzimidazole (0.1 g/l):solution temperature with immersion, and blowing air churning and rocking as 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10ml/(l.)) and a copper corrosion inhibitor as acid.

[0086](2) The solution of the surface-active agent for removing the degradation layer produced at the time of the surface roughening treatment of an insulating layer and its processing condition are as follows. 1-o-undecenoic-acid sodium (5 g/l): It is immersed for 2 minutes by 25 °C of solution temperature.

[0087]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 627 so that clearly from a table, and adhesive strength comparable as the case of Example 3 was shown.

[0088]<Example 13> In each process of Example 1, the liquid composition and the processing condition which are used at the roughening treatment process of a conductor surface and the process of removing the degradation layer of an insulating layer surface were changed as follows, were carried out, and the same wiring board as Example 1 was manufactured.

[0089](1) The roughening solution and roughening treatment conditions of a conductor layer are as follows. As persulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 g/l), It etches into the roughening tub of 40 °C of 6-vinyl-4,6-diamino-s-triazine (2g/l):solution temperature with immersion, and blowing air stirring and rocking as 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 ml/l) and a copper corrosion inhibitor as acid.

[0090](2) The solution of the surface-active agent for removing the degradation layer produced at the time of the surface roughening treatment of an insulating layer and its processing condition are as follows. Sodium dodecyl sulfate (200g/l): It is immersed for 30 seconds by 25 °C of solution temperature.

[0091]Thus, the result of having done the adhesive strength of a conductor layer and an insulating layer and the evaluation test of adhesion like Example 1 about the manufactured multilayer interconnection board was displayed all over Table 1. It is the peel strength 890 so that clearly from a table, and the adhesive strength remarkably outstanding compared with the comparative example was shown.

[0092]<Comparative example 1> This example is a roughening treatment process of a conductor surface in each process of Example 1. [Drawing 1 (b) process] The process of removing the degradation layer at the time of the roughening treatment of an insulating layer surface The [drawing 1 (e) process] was skipped and manufactured and the result was displayed on Table 1. Peel strength was inferior with 38, and halo was observed.

[0093]<Comparative example 2> It is a roughening treatment process of a conductor surface in each process of

Example 7. [Drawing 2 (c) process] The process of removing the degradation layer at the time of the roughening treatment of an insulating layer surface The [drawing 2 (e) process] was skipped and manufactured and the result was displayed on Table 1. Peel strength was remarkably inferior in the characteristic with 15, and halo was also observed.

[0094]<Comparative example 3> It is a roughening treatment process of a conductor surface in each process of Example 9. [Drawing 2 (c) process] The process of removing the degradation layer at the time of the roughening treatment of an insulating layer surface The [drawing 2 (e) process] was skipped and manufactured and the result was displayed on Table 1. Peel strength was remarkably inferior in the characteristic with 28, and halo was also observed.

[0095]  
[Effect of the Invention]As explained in full detail above, this invention was able to attain the desired end. That is, the effect which the adhesion of a conductor circuit and a resin insulating layer can manufacture easily the extremely outstanding build up multilayer interconnection board, and contributes on industry is very large.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Section process drawing showing the manufacturing process of the multilayer interconnection board used as one example of this invention.

[Drawing 2] Section process drawing showing the manufacturing process of the multilayer interconnection board used as other examples of this invention.

[Description of Notations]

- 100 --- Double-sided copper-clad laminated circuit board,
- 101 --- Substrate (lamine sheet),
- 102 --- Copper foil,
- 103 --- Penetrating port,
- 104 --- Conductor circuit,
- 105 --- Roughened surface of a conductor,
- 106 --- Insulating layer (resin),
- 108 ---  $MnO_2$ ,
- 109 --- Degradation layer,
- 110 --- Roughened surface of an insulating layer,
- 111 --- Plating,
- 112 --- Conductor circuit,
- 113 --- Roughened surface of a conductor,
- 114 --- Patterning of an insulating layer (resin).

---

[Translation done.]

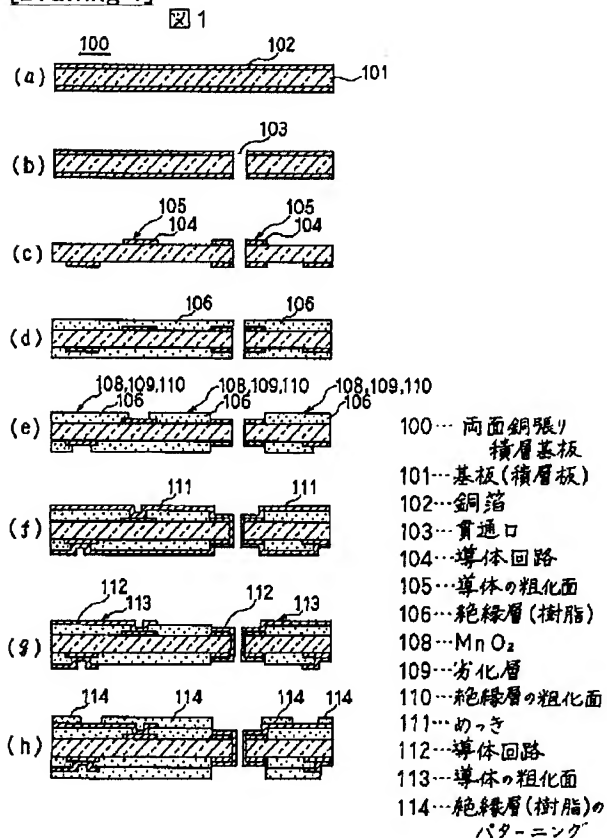
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

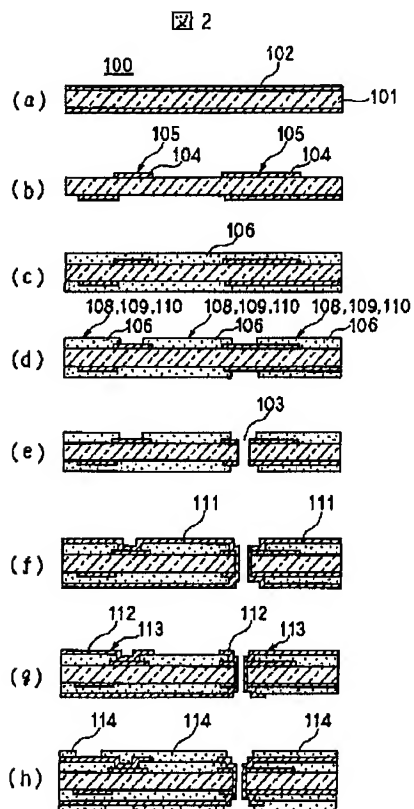
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-139452

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	3/46	B 6921-4E		
		T 6921-4E		
	3/32	B 8718-4E		
	3/38	D 7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-279056

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 田中 勇

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 杉山 寿

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 渡部 真貴雄

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 薄田 利幸

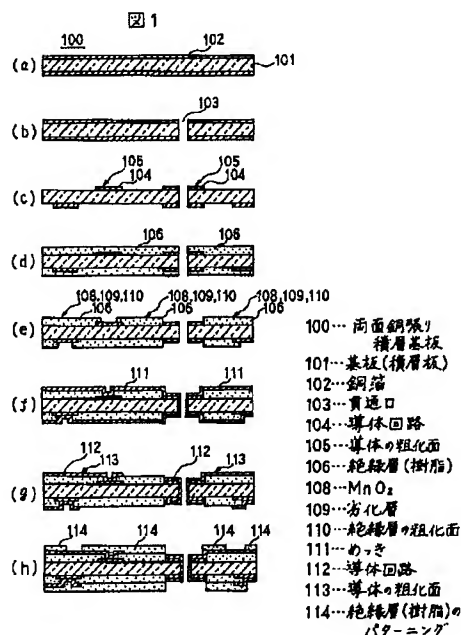
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層配線基板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 絶縁層と導体回路との接着強度をさらに増強し、信頼性の高い多層配線基板の製造方法を提供することにある。

【構成】 導体回路形成工程〔図1(a)～図1(c)工程〕と層間絶縁膜形成工程〔図1(d)～図1(h)工程〕とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造するに際し、導体回路形成工程後の導体表面の粗化処理を、導体腐食抑制剤を含有する粗化液で処理する工程〔図1(c)工程〕とするか、層間絶縁膜形成工程後の絶縁膜表面の粗化処理を、アルカリ性の過マンガン酸塩水溶液で粗化した後、表面に形成された二酸化マンガンを溶解除去し、次いで界面活性剤を含む水溶液で絶縁層表面に生じた劣化層を除去する工程〔図1(e)工程〕とする。好ましくは、この導体表面の粗化処理と絶縁膜表面の粗化処理とを併用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記導体回路形成工程後の導体表面の粗化処理を、導体腐食抑制剤を含有する粗化液で処理する工程として成る多層配線基板の製造方法。

【請求項2】導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記層間絶縁膜形成工程後の絶縁膜表面の粗化処理を、アルカリ性の過マンガン酸塩水溶液で粗化した後、表面に形成された二酸化マンガンを溶解除去し、次いで界面活性剤を含む水溶液で絶縁層表面に生じた劣化層を除去する工程として成る多層配線基板の製造方法。

【請求項3】導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記導体回路形成工程後の導体表面の粗化処理を、導体腐食抑制剤を含有する粗化液で処理する工程とすると共に、前記層間絶縁膜形成工程後の絶縁膜表面の粗化処理を、アルカリ性の過マンガン酸塩水溶液で粗化した後、表面に形成された二酸化マンガンを溶解除去し、次いで界面活性剤を含む水溶液で絶縁層表面に生じた劣化層を除去する工程として成る多層配線基板の製造方法。

【請求項4】上記層間絶縁膜形成工程を、アクリル酸エステル、もしくはメタクリル酸エステルを部分構造として含み、ノボラック型エポキシ樹脂から得られる樹脂を主成分とするネガ型感光性樹脂組成物で形成する工程として有して成る請求項1乃至3いずれか一つに記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項5】上記ネガ型感光性樹脂組成物を、(a)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる1種または2種以上のノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを酸当量/エポキシ当量比が0.1~0.98の範囲で付加反応して得られる不飽和化合物の2級水酸基に、イソシアネートエチルメタクリレートとイソシアネート当量/水酸基当量比が0.1~1.2の範囲で反応して得られる光重合性不飽和化合物100重量部と、(b)2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン0.1~20重量部とを含有する組成物で構成して成る請求項4記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項6】上記ネガ型感光性樹脂組成物を、必須成分として(a)分子量3,000~30,000のジアリルフタレートブレポリマーと、(b)ポリヒドロキシ化合物のアクリレート、もしくはメタクリレート及びオリゴエステルメタクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の多官能不飽和化合物と、(c)光重合開始剤と、(d)エポキシ樹脂と、(e)エポキシ樹

脂の硬化剤と、(f)メラミン、もしくはその誘導体とを含む組成物で構成して成る請求項4記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項7】上記ネガ型感光性樹脂組成物を、(a)平均して1分子当たり複数個のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との反応生成物である室温で固形状の多官能化合物と、(b)1分子当たり複数個のエチレン結合を持つ室温で液体状の多官能アクリレート、もしくは多官能メタクリレートと、(c)光重合開始剤と、(d)エポキシ樹脂と、(e)エポキシ樹脂の硬化剤と、(f)メラミン、もしくはその誘導体とを含む組成物で構成して成る請求項4記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項8】上記界面活性剤を、アニオン系界面活性剤で構成して成る請求項2乃至7いずれか一つに記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項9】上記界面活性剤を、アニオン系界面活性剤を主成分とし、副成分として可溶性のカチオン系界面活性剤を含む界面活性剤で構成して成る請求項2乃至7いずれか一つに記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項10】上記アニオン系界面活性剤を、疎水性アルキル鎖炭素数が8~30であるアルキルベンゼンスルホン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸類、もしくはアルキルスルフォコハク酸類の金属塩のいずれか一つ、もしくはそれらの混合物で構成して成る請求項8もしくは9記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項11】上記導体回路を銅層で構成すると共に、導体腐食抑制剤を含有する粗化液を、過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系、硫酸/過酸化水素/銅腐食抑制剤系、塩化第二鉄/銅腐食抑制剤系、塩化第二銅/銅腐食抑制剤系、および塩化テトラアンミン銅/銅腐食抑制剤系いずれか一つの溶液で構成して成る請求項1もしくは3乃至10いずれか一つに記載の多層配線基板の製造方法。

【請求項12】上記銅腐食抑制剤を、2-メルカプトベンゾイミダゾール、6-アミノインダゾール、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジン、2-メチルベンゾチアゾール、メラミン、2-N-ε-ブチルメラミンの少なくとも1種で構成して成る請求項11記載の多層配線基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層配線基板の製造方法に係わり、特に、絶縁層と導体回路とを交互に複数層積層する、所謂ビルドアップ方式に好適な多層配線基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】層間絶縁層に感光性樹脂を用いたビルドアップ法による多層配線基板の製造法については、例えば特開昭58-209195号公報、特開平3-3297

号公報に開示されている。多層配線基板の積層体を構成する絶縁層と導体回路とは互いに強固に接着していることが重要である。この接着強度を向上させるには、製造工程の上から導体回路上に絶縁層を形成する場合と、絶縁層上に導体回路を形成する場合とに大別される。

【0003】先ず、前者については、導体回路上に絶縁層を強固に接着するための技術が、例えば下記の(1)～(3)に示すように種々提案されている。

(1) アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液や過マンガン酸により、導体を形成している銅の表面を酸化して粗化することにより、導体と絶縁層とを強固に接着させる方法。

(2) アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液やアルカリ性過硫酸カリ水溶液、硫化カリ／塩化アンモニア水溶液などにより、導体を形成している銅の表面を酸化して酸化第2銅として、その後還元処理を行うことにより導体層の表面を粗化し、それによって導体と絶縁層とを強固に接着させる方法(例えば特公昭64-8479号公報)。

(3) 導体層の表面に、予め硬化させた熱硬化性樹脂の微粒子を含む複合めっき層を形成することにより、導体と絶縁層とを強固に接着させる方法(例えば特開昭59-106918号公報)。

【0004】一方、後者の絶縁層上に導体回路を形成する場合にも、導体回路を強固に接着するための技術が、例えば下記の(4)～(5)に示すように種々提案されている。

(4) 基板上に所定の充填材を入れた接着剤層ないし樹脂層を形成し、この表面を選択的に粗化する方法(例えば特公昭63-49397号公報)。

(5) 過マンガン酸カリ溶液で絶縁層を粗化し、その表面に導体層を形成して多層配線板を製造する方法(例えば特開平4-148590号公報)。

【0005】また、上記の特開平3-3297号公報のように、前者と後者の両方の処理を併合し、導体回路と絶縁層の接着を強固にして積層するビルドアップ法も提案されている。

(6) この方法は、導体パターン表面の粗化処理をアルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液の酸化溶液と、ホルマリンおよび水酸化カリウムのアルカリ水溶液から成る還元溶液との2種類の処理液により行ない、さらに層間絶縁層表面の粗化処理をクロム酸水溶液の粗化液で行なうものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のビルドアップ法では、以下に説明するように導体回路と絶縁層との接着性を高める上で技術上の種々の問題点があった。すなわち、導体層上に形成する絶縁層を強固に接着させる方法として、上記(1)の方法は、導体の表面が銅酸化物で覆われているため、後工程における

酸洗浄等の薬品処理により、銅の酸化物が還元されて絶縁層が部分剥離して起こるハローイング或いはピンクリング現象が生じ易く、電気絶縁性などのプリント配線板の信頼性低下の原因となる欠点があった。また、上記

(2)の方法は、導体表面の銅酸化物は還元除去されており、絶縁層との接着性は良好であるが、導体表面の酸化処理による粗化を行った後に還元処理することが必須で、酸化および還元の2つの処理液を必要とし、かつ作業が煩雑であるという問題があった。さらにまた、上記(3)の方法は、導体表面の複合めっき層を介して、導体と絶縁層を強固に接着させる方法であるが、導体層の表面に形成された複合めっき層が導通抵抗となるため、ビアホールによって多層配線板を製造しようとする場合、ビアホールの接続信頼性が低いという欠点があった。

【0007】一方、絶縁層上にめっきにより形成した導体層を強固に接着させる方法として、上記(4)の方法は、所定の充填材を入れた特殊な接着剤ないし樹脂組成物が新たに必要となり多層板の製造コストを高めるという問題がある。また、(5)の方法は、特殊な接着剤ないし樹脂組成物を用いなくて、市販の絶縁材料(エポキシ樹脂)を層間絶縁膜として利用して、この表面を過マンガン酸カリ溶液で粗化し、この上にめっきで導体層を作るものであるが、接着強度が不十分であるという難点がある。接着強度は通常、ピール強度( $\text{g}/\text{cm}$ )で評価されるが、この種の過マンガン酸カリ溶液を使用した場合、高々40( $\text{g}/\text{cm}$ )程度のピール強度であった。

【0008】また、(6)の方法は、導体層表面の粗化処理について上記(2)と同様の酸化、還元の2種の粗化液を使用する問題があり、絶縁膜表面の粗化処理については(5)の過マンガン酸カリ溶液の代わりにクロム酸水溶液を用いているが、接着強度については同様の問題があった。

【0009】したがって、本発明の目的は、上記従来の問題点を解決することにより、絶縁層と導体回路との接着強度をさらに増強し、信頼性の高い多層配線基板の製造方法を提供することにある。具体的には、導体回路表面の粗化処理を1種の粗化液で行っても高い接着強度が得られ、しかも粗化液の管理が容易であると共に、絶縁層を過マンガン酸カリ溶液で粗化しても導体層との接着強度が飛躍的に向上する粗化処理を実現することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、接着強度を高めるために種々実験検討した結果、導体回路表面の粗化処理には導体腐食抑制剤を含有してなる粗化液でエッチングすることが有効で、ピール強度が飛躍的に向上することを見出した。すなわち、この粗化処理により、導体回路上に表面積の大きな極めて複雑な形状をした粗化表面が作られ、この上に形成した絶縁層が強固に接着

する。従来の導体回路表面の粗化処理として使用された酸化・還元処理では処理液の数が多く、それぞれの処理条件の管理が煩雑であった。

【0011】ここで本発明者等が用いた粗化液は1液性で取扱い易く経済的に有利である。また、通常の還元処理を行わない粗化面で起こりがちな、後工程の酸洗浄等の薬液処理により導体の酸化物が還元されて絶縁層が部分剥離して起こるハローイング或いはピンクリング現象が生じない特徴を有する。

【0012】好ましい粗化液としては、例えば過硫酸塩/酸/導体腐食抑制剤系、硫酸/過酸化水素/導体腐食抑制剤系、塩化第二鉄/導体腐食抑制剤系、塩化第二銅/導体腐食抑制剤系、塩化テトラアンミン銅/導体腐食抑制剤系等が挙げられる。いずれの粗化液も導体層をエッチングする粗化成分と導体層の表面に部分的に吸着して導体の腐食を部分的に抑制する成分（これを導体腐食抑制剤と云う）とを有していることが特徴である。このような、粗化液中では導体腐食抑制剤が導体層で形成された回路の表面に部分的に吸着し、その吸着された部分の導体層のエッチングを防ぐため、極めて複雑な粗化面が得られると推定される。

【0013】粗化液中の導体腐食抑制剤としては、導体層を構成する金属材料に適した腐食抑制剤を使用することであり、以下、導体層として通常使用される銅の場合を例に説明すると、好ましい銅腐食抑制剤としては、例えばベンゾトリアゾール誘導体〔1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、4-*or* 5-メチルベンゾトリアゾール、4-*or* 5-アミノベンゾトリアゾールなど、導体表面への吸着にベンゾトリアゾール骨格が有効〕、チアゾール誘導体〔ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェニルチアゾールなど、導体表面への吸着にチアゾール骨格が有効〕、イミダゾール誘導体〔イミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、2-エチル-5-メチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-(4-チアゾール)ベンゾイミダゾールなど、導体表面への吸着にイミダゾール骨格が有効〕、インダゾール類〔6-アミノインダゾール〕、メラミン誘導体（メラミン、N, N-ジアリルメラミン、2-N-n-ブチルメラミンなど、導体表面への吸着にメラミン骨格が有効）、トリアジン誘導体〔2, 4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-s-トリアジンなど、導体表面への吸着にトリアジン骨格が有効〕、2-メルカプトベンゾキシアゾール、ピリミジン誘導体〔ジアミノピリミジン、トリアミノピリミジン、テトラアミノピリミジン、ジアミノ-メルカプトピリミジンなど、導体表面への吸着にピリミジン骨格が有効〕、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、アルカンチオール類〔 $C_nH_{2n+1}S$

H〕、チオ尿素誘導体〔チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、エチレンチオ尿素など、導体表面への吸着にチオ尿素骨格が有効〕、エタノールチオール、ドデシルメルカブタン、2-メルカプトエタノールなどが挙げられる。好ましくは、2-メルカプトベンゾイミダゾール、6-アミノインダゾール、2, 4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-s-トリアジン、2-メチルベンゾチアゾール、メラミン、2-N-n-ブチルメラミンである。また、粗化液中の銅腐食抑制剤の濃度としては0.01~10g/l、好ましくは0.1~2g/lの範囲が良好である。

【0014】次に、導体回路を絶縁層上に強固に接着するための絶縁層表面の粗化処理についても本発明者等は詳細な実験検討を行なった。その結果、以下に説明するような極めて有効な知見が得られた。すなわち、絶縁層の表面をアルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で粗化処理し、その後、表層に形成された二酸化マンガンを、例えばヒドロキシルアミン塩等の溶解液で溶解除去し、次いで粗化処理で絶縁層表面に生じた劣化層を界面活性剤の水溶液を用いて除去することが、極めて有効であることを見出した。特に、導体回路を絶縁層上に強固に接着するためには、この劣化層の除去が極めて重要であることを見出したものである。

【0015】劣化層を除去するためには、例えばブラシ等で機械的に除去方法、超音波洗浄等の方法も考えられるが、これらの方法はこの種の微細パターンを有する配線基板では、パターン崩れ等のダメージの恐れがあり、また、絶縁層の微細部での除去には不向きで均一性に乏しいことがわかった。そこで本発明者は上記のように界面活性剤水溶液に浸漬するだけで、極めて短時間に劣化層を除去することが可能であることを見出したのである。

【0016】本発明に使われる界面活性剤としては、アニオン系ないし必要に応じて可溶化や増粘効果があるカチオン系の界面活性剤を併用して用いる。具体的には、以下に示すような界面活性剤が有効なものとして例示できる。

(1) アニオン系：アルキルナフタレンスルホン酸類、アルキルスルフォコハク酸類の金属塩のいずれか或いはそれらの混合物

(2) カチオン系：炭素総数8~50の第4級アンモニウム塩の混合物の何れか或いは、それらの混合物等を挙げることができる。さらに具体的な化合物名を挙げると、例えば、アニオン系界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルフォコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム等がある。一方、カチオン系界面活性剤を例示すると、トリエタノールアミントルエンスルホン酸塩、トリエタノールアミンドデシルベンゼンスルホン酸塩、セチルトリメチルアンモニウムクロリド等が代表的であ

る。界面活性剤の濃度としては1~500g/l、好ましくは5~200g/lの範囲が良好である。

【0017】以上、ビルドアップ方式で多層配線基板を製造するに際し、配線導体層と層間絶縁層との接着強度を向上させるための導体層表面の粗化処理および絶縁層表面の粗化処理について説明したが、本発明ではこれら何れか一方の粗化処理を、さらに好ましくは双方の粗化処理を行なうことである。

【0018】以下に本発明の目的達成手段を具体的に総括して説明すると、上記目的は、導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記導体回路形成工程後の導体表面の粗化処理を、導体腐食抑制剤を含む粗化液で処理する工程として成る多層配線基板の製造方法により、達成される。

【0019】また、上記目的は、導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記層間絶縁膜形成工程後の絶縁膜表面の粗化処理を、アルカリ性の過マンガン酸塩水溶液で粗化した後、表面に形成された二酸化マンガンを溶解除去し、次いで界面活性剤を含む水溶液で絶縁層表面に生じた劣化層を除去する工程として成る多層配線基板の製造方法によっても、達成される。

【0020】さらに上記目的は、導体回路形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に繰り返し、ビルドアップ方式により多層配線基板を製造する方法において、前記導体回路形成工程後の導体表面の粗化処理を、導体腐食抑制剤を含む粗化液で処理する工程とすると共に、前記層間絶縁膜形成工程後の絶縁膜表面の粗化処理を、アルカリ性の過マンガン酸塩水溶液で粗化した後、表面に形成された二酸化マンガンを溶解除去し、次いで界面活性剤を含む水溶液で絶縁層表面に生じた劣化層を除去する工程として成る多層配線基板の製造方法により、達成される。

【0021】ここで、多層配線基板を製造する際に用いられる基板と層間絶縁層を形成する絶縁樹脂について説明すると、まず、基板としては通常使用されているものと同様に、例えばガラス繊維を樹脂で成形した絶縁シートに、銅箔等の導体薄膜を両面もしくは片面に形成した基板（一般に銅張り積層板と呼ばれているもの、代表的なものとしてガラスエポキシ銅張り積層板として市販されている）、もしくは内層として、既に回路パターンが形成されているシートを複数枚積層し、プレス成形した積層板などが用いられる。また、用途によってはこのような樹脂基板の代わりにセラミックスシートを使用した積層板も使用される。

【0022】層間絶縁層を形成する絶縁樹脂としては、例えば感光性を有するエポキシ樹脂、エポシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリイミド樹

脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂等が挙げられる。好ましくは、その成分が（1）アクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステルを部分構造として含み、ノボラック型エポキシ樹脂から得られる樹脂を主成分とするネガ型感光性樹脂組成物である。または（2）（a）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる1種または2種以上のノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを酸当量/エポキシ当量比が0.1~0.98の範囲で付加反応して得られる不飽和化合物の2級水酸基に、イソシアネートエチルメタクリレートにイソシアネート当量/水酸基当量比が0.1~1.2の範囲で反応して得られる光重合性不飽和化合物を100重量部と、（b）2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-メルフォリノフェニル）-ブタン-1-オンを0.1~20重量部とを含むネガ型感光性樹脂組成物。または（3）必須成分として（a）分子量3,000~30,000のジアリルフタレートのブレポリマーと、（b）ポリヒドロキシ化合物のアクリレートまたはメタクリレート及びオリゴエステルメタクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の多官能不飽和化合物と、（c）光重合開始剤と、（d）エポキシ樹脂と、（e）エポキシ樹脂の硬化剤と、（f）メラミンまたはその誘導体とを含むネガ型感光性樹脂組成物。ないしは（4）（a）平均して1分子当たり複数個のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との反応生成物である室温で固形状の多官能化合物と、（b）1分子当たり複数個のエチレン結合を持つ室温で液体状の多官能アクリレートまたは多官能メタクリレートと、（c）光重合開始剤と、（d）エポキシ樹脂と、（e）エポキシ樹脂の硬化剤と、（f）メラミンまたはその誘導体とを含むネガ型感光性樹脂組成物、などである。

【0023】また、積層する導体層としては、銅が一般的であるがその他必要に応じて例えばニッケル等のその他の導体金属を使用することもできる。また、基板上の2層目以上に積層する導体層は周知のようにめっき層が使用される。さらに、めっき層としては、無電解めっきにより形成することもできるが、めっき時間が長くなるため通常は下地層を薄く無電解めっきにより形成した後、電気めっきで必要な厚さだけ形成する。

【0024】本発明が目的とする多層配線基板の具体的な製造方法については、実施例の項で詳述するが、代表的な製造工程の手順について概要を示すと以下の工程A~Dようになる。これらの各工程を適宜組み合わせ、所望とする導体回路間の種々の接続構成がとれる多層配線基板を製造する。

（A）工程：銅張り積層板→貫通孔形成→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターンニング、または、銅張り積層板→エッチングレジス

ト→導体回路形成→貫通孔形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング

(B)工程：絶縁層粗化→表面劣化層除去→めっき触媒付与→銅めっき→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング

(C)工程：銅張り積層板→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング

(D)工程：貫通孔形成→絶縁層粗化→表面劣化層除去→めっき触媒付与→銅めっき→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング  
 なお、銅張り積層板としては、両面2層板か、その内層に回路を有する積層板プレス方式の3層以上の積層板であることが好ましい。

【0025】

【作用】導体回路を絶縁層上に強固に接着するための絶縁層表面の粗化技術として、本発明では、絶縁層をアルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で粗化後、表層に形成された二酸化マンガンを溶解除去し（例えばヒドロキシルアミン塩で溶解する）、次に絶縁層表面に生じた劣化層を界面活性剤の水溶液を用いて除去するが、この方法では、界面活性剤の作用が極めて重要となる。そこで界面活性剤の作用について説明すると、まず、湿潤、浸透作用によって劣化層をはくし、劣化物が表面から分離、次いで界面活性剤に吸着し、粗化表面から脱落して微細な粒子に分散または懸濁され、これにより、劣化層を絶縁層の粗化面から容易に除去することができる。このようにして形成された粗化面は表面積が大きく複雑な組織を構成しているため、その上に形成される回路導体は強固に接着する。導体回路を絶縁層上に強固に接着させるためには、劣化層の除去が極めて重要である。また、このような粗化面に導体回路を強固に接着するためには、導体回路の少なくとも下地を無電解めっきにより形成し、複雑な組織に導体を食い込ませることが重要となる。

【0026】次に、導体層とこの導体層上部に形成される樹脂絶縁層との接着性を高めるために、本発明では導体腐食抑制剤を含有してなる粗化液で導体層表面をエッチングする。これは粗化液中の導体腐食抑制剤が導体表面に部分的に吸着し、この個所のエッチング速度が低下し、導体表面が不均一にエッチングされるため、導体回路上に表面積の大きな極めて複雑な形状をした粗化表面が得られたためと考えられる。

【0027】前述したように、従来方法では、複雑な形状の銅粗化面を得るには、2種の粗化液を要し、銅表面に一度酸化処理により酸化銅を成長させ、この酸化銅の表面を還元処理して得ていた。この方法は実用可能レベルの接着力とすることが可能であるが、新たな液相還元処理工程と、かつ還元処理条件を厳密に管理する必要があった。しかし、本発明の粗化液は1液性で工程管理や取扱いが容易で経済的に有利である。また、本発明で

は、従来の粗化処理で起こりがちな、後工程の酸洗浄等の薬液処理による銅の酸化物が還元されて上部に形成された絶縁層が部分剥離して起こるハローイング、或いはピンクリング現象が生じない特徴を有する。また、このような導体回路と絶縁層の接着性を向上させる工程を入れることにより、信頼性の高いビルドアップ多層配線基板の製造が可能になった。

【0028】

【実施例】以下、図1および図2に示した製造工程図にしたがって、本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明の多層配線基板は、導体回路（配線パターン）形成工程と、層間絶縁膜形成工程とを交互に複数回繰り返して積層する、所謂ビルドアップ方式により製造するものであり、具体的には、先に示したと同様の工程A～Dに記載の代表的な工程を任意に組合わせて、要求される導体回路間に種々の接続構成がとれる多層配線基板を製造した。

【0029】(A)工程：銅張り積層板→貫通孔形成→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング、もしくは銅張り積層板→エッチングレジスト→導体回路形成→貫通孔形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング。

(B)工程：絶縁層粗化→表面劣化層除去→めっき触媒付与→銅めっき→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング。

(C)工程：銅張り積層板→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング。

(D)工程：貫通孔形成→絶縁層粗化→表面劣化層除去→めっき触媒付与→銅めっき→エッチングレジスト→導体回路形成→導体表面粗化→絶縁層形成・パターニング。

【0030】〈実施例1〉この実施例は、上記工程Aと工程Bとを組み合わせる両面合計4層（片面2層）の多層配線基板を製造した例について説明するものであり、以下図1の断面工程図にしたがって順次説明する。

【0031】図1(a)工程：ガラスエポキシ積層板101の両面に銅箔102を張り合わせた銅張り積層板を基板100として準備する。

図1(b)工程：基板100にドリルで貫通孔103をあける。

図1(c)工程：基板両面に図示されていないレジスト作成用のドライフィルムをラミネートし、予め所定の回路パターンが形成されたマスクをあて露光、現像してレジストの抜きパターンを形成した。これをエッチングレジストとして銅箔102をエッチングして導体回路104を形成した。レジストを除去した後、この基板の導体表面を過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系の粗化液で粗化処理し、導体粗化面105を形成した。用いた粗化液及びその粗化条件は、次の通りである。粗化液の組成：過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200g/l)、酸として



98%  $H_2SO_4$  (10 ml/l)、銅腐食抑制剤として2-メルカプトベンゾイミダゾール (0.5 g/l) の組成。

粗化条件：液温40℃でスプレーエッチング。

図1(d)工程：粗化処理後、水洗・乾燥し、この基板上に絶縁層106を形成した。用いた絶縁樹脂は、感光性樹脂組成物で、調整法は次の通りである。

(1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 EOCN102 (日本化薬製) (1095重量部) のエチルセロソルブアセテート (800重量部) 溶液を、アクリル酸 (69重量部) と塩化ベンジルトリメチルアンモニウム塩 (7重量部) と p-メトキシフェノール (3重量部) とのエチルセロソルブアセテート (100重量部) 溶液とを60℃で混合し、80℃で15時間反応させた。得られた不飽和化合物溶液を、イソシアネートエチルメタクリレート (163重量部) とジブチルチンジラウレート (0.5重量部) とのエチルセロソルブアセテート (100重量部) 溶液に混合して60℃で反応させ、さらにメタノール (10重量部) を加えて光重合性不飽和化合物の溶液を得た。

【0032】この溶液 (175重量部) に、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン (チバガイギー社製 IRGACURE369) (10重量部)、マイクロエースP-4 (日本タルク製、微粒子タルク) (7重量部)、クリスタライト5V (龍森製、微粒子シリカ) (36重量部)、トーラッド7100 (京都化成製、アミンアクリレート) (5重量部)、フタロシアニングリーン (1重量部)、2-メチルイミダゾール (3重量部)、モダフロー (三菱モンサント製) (0.1重量部) を配合し、三本ロールミルを用いて均一に混合して感光性樹脂組成物溶液を調整した。

【0033】図1(e)工程：上記樹脂組成物の塗膜からなる絶縁層106を80℃で30分間予備乾燥を施し、次いで、高圧水銀ランプを用い600 mJ/cm<sup>2</sup> で2層目の導体回路形成に備えて、図示されていない所定のマスクを介して露光し、溶剤現像を行って絶縁樹脂106を選択的にエッチングしてパターニングし、電気的接続に必要な下地導体回路104の所定領域を露出させ、さらに絶縁樹脂の膜質を高めるため150℃で30分間加熱した。次いで、パターニングされた上記絶縁樹脂層106を、アルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で

粗化し、粗化面110を形成した。用いた粗化液及びその粗化条件は、次の通りである。

粗化液の組成および粗化条件：KMnO<sub>4</sub> (60 g/l)、NaOH (40 g/l)：液温80℃で30分間浸漬。

【0034】この基板表面に付着した二酸化マンガン108を3%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液で溶解し、次に絶縁層表面に生じた劣化層109を界面活性剤の水溶液を用いて除去した。用いた界面活性剤の水溶液及びその処理条件は、次の通りである。

ドデシル硫酸ナトリウム (50 g/l)：液温25℃で60秒間浸漬。

【0035】図1(f)工程：次に、粗化面を活性化するため、めっき触媒液に浸漬し、下地導電膜を無電解めっきで0.2 μm形成した後、厚付け電気銅めっきを25 μm施し、銅めっき層111を形成した。いずれも処理液は市販品を使用し、周知のめっき方法にて行なったものである。

【0036】図1(g)工程：再度図1(c)工程と同じ方法を繰り返す。すなわち、銅めっき層111上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経て導体回路層112を形成する。次いで、導体回路表面を同一方法で粗化し、粗化面113を形成する。

【0037】図1(h)工程：最後に図1(d)を繰り返し、絶縁層114 (ソルダレジストとする) を形成してから、図1(e)の一部と同様の方法でパターニングを行い接続に必要な導体回路面を露出させる。このようにして、図示したように片面2層積層構造の配線基板を得た。

【0038】このようにして得られた配線基板の導体層と絶縁層との接着強度をJIS-C-6481の評価方法に準じてピール強度 (g/cm) を測定し、また、導体回路上のハローの有無を観察し、その結果を表1中に表示した。表中には後述する比較例の結果についても示した。この表から明らかなように、本実施例のピール強度は852を示しており、比較例 (最高のもので38) と対比して著しく向上している。また、ハローも無く、密着性がよく極めて接着強度にすぐれ、信頼性の高い多層配線基板が実現された。

【0039】

【表1】

〈表 1〉

実施例	ピール強度 (g/cm)	ハローの有無
1	852	無し
2	935	無し
3	628	無し
4	960	無し
5	882	無し
6	953	無し
7	682	無し
8	980	無し
9	985	無し
10	766	無し
11	758	無し
12	627	無し
13	890	無し
比較例	ピール強度 (g/cm)	ハローの有無
1	38	有り
2	15	有り
3	28	有り

【0040】〈実施例2〉この例は片面3層、両面合計6層の多層配線基板を製造したものである。すなわち、実施例1で得られた配線基板上に、さらに両面共に導体層と絶縁層とを1層ずつ積層したものであるため、その分だけパターン形成の繰り返し工程が増加した。先ず、実施例1の最終工程（図1（h）工程）の後に、図1（e）工程の絶縁層表面の粗化処理と同様にして、絶縁層114の表面粗化処理を行ない、次いで図1（f）のめっき工程～図1（h）の絶縁層のパターニング工程までを繰り返し、基本的には実施例1と同様の製造工程で処理した。

【0041】なお、材料および処理方法で実施例1と異なる点を工程順に述べると、以下の通りである。

（1）先ず、図1（c）の導体回路104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「2-メルカプトベンゾイミダゾール」を、メラミンに変更した。

【0042】（2）図1（d）の絶縁層形成工程において、絶縁樹脂106の組成を次のように変更した。すなわち、ジアリールオルトフタレート樹脂（平均分子量10,000）（100重量部）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（20重量部）、ベンゾフェノン

（4重量部）、4,4'-ビス（N,N'-ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（2重量部）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（30重量部）、2-フェニルイミダゾール（1重量部）、メラミン（5重量部）、シリコーンオイル（5重量部）、フタロシアニングリーン（2重量部）、エチルセロソルブアセテート（30重量部）、ブチルセロソルブアセテート（30重量部）を配合し、三本ロールミルを用いて均一に混合して感光性樹脂組成物溶液を調整した。

（3）図1（e）の絶縁樹脂106をパターニングする工程において、高圧水銀ランプでの露光量を600mJ/cm<sup>2</sup>から900mJ/cm<sup>2</sup>に変更した。

【0043】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明かなようにピール強度935であり、接着強度は実施例1よりさらに向上している。

【0044】〈実施例3〉実施例1と基本的に同一製造工程により片面2層積み上げ、両面合計8層の多層配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。

(1) 先ず、図1(a)の両面銅張り積層板100として、内層回路入りガラスエポキシ両面銅張り4層積層板を用いた。

(2) 図1(c)の導体回路104の表面粗化処工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「2-メルカプトベンゾイミダゾール」を、2-N-n-ブチルメラミンに変更した。

【0045】(3) 図1(d)の絶縁層形成工程において、絶縁樹脂106の組成を次のように変更した。

(a) エポキシ当量225のクレゾールノボラックエポキシ樹脂(175重量部)とブチルセロソルブアセテート(75重量部)とを混合し、90℃まで昇温して溶解させる。ここに、2,5-ジターシャルブチルヒドロキノン(0.02重量部)、N,N'-ジメチルアニリン(1.75重量部)、アクリル酸(22.4重量部)を加えて反応させ、エポキシビニル(エポキシ当量560)を得た。

(b) 得られたエポキシビニル(100重量部)、ベンタエリスリトールテトラアクリレート(20重量部)、ベンゾフェノン(4重量部)、4,4'-ビス(N,N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(2重量部)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(40重量部)、イミダゾール(1')エチル-s-トリアジン(2重量部)、メラミン(3重量部)、シリコーンオイル(5重量部)、フタロシアニングリーン(2重量部)、エチルセロソルブアセテート(30重量部)、ブチルセロソルブアセテート(30重量部)を配合し、三本ロールミルを用いて均一に混合して感光性樹脂組成物溶液を調整した。

【0046】(4) 図1(e)の絶縁樹脂106をパターンニングする工程において、高圧水銀ランプでの露光量を実施例2と同様に600mJ/cm<sup>2</sup>から900mJ/cm<sup>2</sup>に変更した。

【0047】(5) 図1(e)の絶縁樹脂106の表面粗化処理工程において、界面活性剤水溶液中への浸漬時間を60秒から30秒に短縮して劣化層を除去処理した。

【0048】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度628であり、接着強度は実施例1より少し劣るものの従来の比較例と比較して著しく向上していることがわかる。

【0049】〈実施例4〉この例は実施例2と同様に片面3層、両面合計6層の多層配線基板を製造したものである。この実施例で実施例2と異なる点は、以下の通りである。

(1) 図1(c)の導体回路104の表面粗化処工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を、6-アミノインダゾールに変更した。

(2) 図1(d)の絶縁層形成工程において、絶縁樹脂106の組成を実施例1と同様のものに変更した。

(3) 図1(e)の絶縁樹脂106をパターンニングする工程において、高圧水銀ランプでの露光量を実施例1と同様に600mJ/cm<sup>2</sup>とした。

【0050】(4) 図1(e)の絶縁樹脂106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液による劣化層除去処理を次の条件に変更した。界面活性剤として1- $\alpha$ -ウンデセン酸ナトリウム(50g/l)：液温25℃で30秒間浸漬。

【0051】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度960であり、接着強度は実施例2よりもさらに向上した。

【0052】〈実施例5〉この実施例は、片面4層積み上げ、両面合計8層の多層配線基板の製造例を示すものである。実施例4で得られた配線基板上に、さらに両面共に導体層と絶縁層とを1層ずつ積層したものであるため、実施例4よりもその分だけパターン形成の繰り返し工程が増加した。すなわち、実施例4の最終工程後に、図1(e)~(h)工程をさらに繰り返し、片面4層積み上げとしたものである。基本的な各製造工程は、実施例1と同様の製造工程で処理した。

【0053】なお、材料および処理方法で実施例1と異なる点を工程順に述べると、以下の通りである。

(1) 図1(c)の導体回路104の表面粗化処工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「2-メルカプトベンゾイミダゾール」を、6-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジンに変更した。

(2) 図1(e)の絶縁樹脂106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液による劣化層除去処理を次の条件に変更した。界面活性剤としてスルフォコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム(50g/l)：液温25℃で60秒間浸漬。

【0054】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度882であり、接着強度は実施例1によりもさらに向上した。

【0055】〈実施例6〉この実施例は、上記工程Cと工程Dとを組み合わせて両面合計4層(片面2層積層)の多層配線基盤を製造した例について説明するものである。なお、この例も基本的には、実施例1に示した図1の各工程と同一である。ただし、貫通口103を開けるタイミングと、材料および処理方法の一部を変更している。

【0056】図2(a)工程：実施例1の図1(a)工程と同一工程で、ガラスエポキシ積層板101の両面に

銅箔102を張り合わせた銅張り積層板を基板100として準備する。

図2(b)工程：実施例1の図1(c)に該当する工程で、基板両面に図示されていないレジスト作成用のドライフィルムをラミネートし、予め所定の回路パターンが形成されたマスクをあて露光、現像してレジストの抜きパターンを形成した。これをエッチングレジストとして銅箔102をエッチングして導体回路104を形成した。レジストを除去した後、この基板の導体表面を過硫酸塩／酸／銅腐食抑制剤系の粗化液で粗化处理し、導体粗化面105を形成した。用いた粗化液及びその粗化条件は、次の通りである。

【0057】粗化液の組成：過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ （200g/l）、酸として98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ （10ml/l）、銅腐食抑制剤として2-メルカプトベンゾチアゾール（0.5g/l）：液温40℃でスプレーエッチング。

図2(c)工程：実施例1の図1(d)に該当する工程で、粗化处理後、水洗・乾燥し、この基板上に絶縁層106を形成した。用いた絶縁樹脂は、実施例2に使用した感光性樹脂組成物と同一である。

図2(d)工程：実施例1の図1(e)に該当する工程で、上記樹脂層を80℃で30分間予備乾燥を施し、次いで、高圧水銀ランプを用い600mJ/cm<sup>2</sup>で2層目の導体回路形成に備えて、図示されていない所定のマスクを介して露光し、溶剤現像を行って絶縁樹脂106を選択的にエッチングしてパターンニングし、電気的接続に必要な下地導体回路104の所定領域を露出させ、さらに絶縁樹脂層の膜質を高めるため150℃で30分間加熱した。続いて、パターンニングされた絶縁樹脂層106をアルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で粗化し、粗化面110を形成した。用いた粗化液及びその粗化条件は、次の通りである。

$\text{KMnO}_4$ （60g/l）、 $\text{NaOH}$ （40g/l）：液温80℃で40分間浸漬。

この基板表面に付着した二酸化マンガン108を3%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液で溶解し、次に絶縁層表面に生じた劣化層109を界面活性剤の水溶液を用いて除去した。用いた界面活性剤の水溶液及びその処理条件は、次の通りである。

スルフォコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム（50g/l）：液温25℃で60秒間浸漬。

【0058】図2(e)工程：実施例1の図1(b)に該当する工程で、スルーホール形成領域にドリルで貫通孔103を開ける。

図2(f)工程～(h)工程：実施例1の図1(f)～(h)工程とそれぞれ同一工程である。

【0059】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表か

ら明らかなようにピール強度953であり、接着強度は実施例1によりもさらに向上し、実施例2に比較的近い特性を示した。

【0060】〈実施例7〉この実施例は、実施例2と同様に片面3層、両面合計6層の積層体から構成される多層配線基板の製造例を示すものであるが、ドリルにより貫通孔を形成する工程のタイミングが異なっている。積層数は異なるが製造工程の順序が、実施例6に示した図2の工程に比較的類似しているため、以下、図2を引用して説明する。

【0061】まず、図2(a)～図2(c)工程までは、実施例6と同様に処理する。ただし、図2(b)工程の導体パターン104の表面粗化处理工程における粗化液および処理条件は実施例6の場合とは異なり、以下のようにした。

過硫酸塩として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （200g/l）、酸として98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ （10ml/l）、銅腐食抑制剤として2-メチルベンゾチアゾール（0.5g/l）：液温40℃でスプレーエッチング。次に図2(e)のドリルによる貫通孔の形成工程と、図2(d)の絶縁樹脂層106のパターン形成からその表面粗化处理までの工程を入れ替え、先に図2(e)のドリルによる貫通孔の形成工程を行ない、その後に図2(d)の工程〔図1(e)に該当する工程〕を実施する。以後の工程は、実施例6の図2(f)～図2(h)と同一である。ただし、図2(d)のパターン形成後の絶縁樹脂層106の表面粗化处理工程において、界面活性剤の水溶液を用いる劣化層109の除去工程は、以下に示す条件とした。アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（50g/l）、アルキルアルコールドアミド（20g/l：アミノールL-01、花王製）：液温25℃で30秒間浸漬。

【0062】このようにして片面2層の積層構造を得た後、さらに図2(d)における絶縁樹脂層の表面粗化处理、および図2(f)～図2(h)工程を繰り返すことにより、片面3層、両面合計6層構造の配線基板を得た。

【0063】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度682であり、接着強度は実施例6より劣るものの、実施例3に比較的近い特性を示した。

【0064】〈実施例8〉実施例5と同様に片面4層、両面合計8層の積層体から構成される多層配線基板の製造例を示すものであるが、ドリルにより貫通孔を形成する工程のタイミングが異なっている。積層数は異なるが製造工程の順序は、実施例7と基本的に同一工程である。したがって、ここでは重複する説明を省略し、実施例7と異なる点についてのみ以下に示す。

【0065】(1) 先ず、図2(b)工程の導体パターン104の表面粗化処理工程における粗化液および処理条件は実施例6の場合とは異なり、以下のようにした。  
 $98\% \text{H}_2\text{SO}_4$  (120 ml/l)、 $35\% \text{H}_2\text{O}_2$  (80 ml/l)、2-メルカプトベンゾイミダゾール (0.5 g/l) : 液温40℃でスプレーエッチング。  
 (2) 図2(c)工程の絶縁樹脂106は、実施例2、6と同一絶縁樹脂を用いた。

(3) 図2(d)のパターン形成後の絶縁樹脂層106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液を用いる劣化層109の除去工程の処理条件は、実施例1と同様のドデシル硫酸ナトリウム (5 g/l) : 液温25℃で30秒間浸漬とした。

【0066】このようにして片面2層の積層構造を得た後、さらに図2(d)における絶縁樹脂層の表面粗化処理、および図2(f)～図2(h)工程を2回繰り返すことにより、片面4層、両面合計8層構造の配線基板を得た。

【0067】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度980であり、接着強度は著しく向上した。

【0068】〈実施例9〉実施例7と同様の処理工程により、片面5層、両面合計10層の積層体から構成される多層配線基板を製造した。積層数は異なるが製造工程の順序は、実施例7と基本的に同一工程である。したがって、ここでは重複する説明を省略し、実施例7と異なる点についてのみ以下に示す。

【0069】(1) 先ず、図2(b)工程の導体パターン104の表面粗化処理工程における粗化液および処理条件は実施例6の場合とは異なり、以下のようにした。  
 $\text{FeCl}_3$  (370 g/l)、2-メルカプトベンゾイミダゾール (0.05 g/l) : 液温40℃でスプレーエッチング。

(2) 図2(c)工程の絶縁樹脂106は、実施例3と同一絶縁樹脂を用いた。

(3) 図2(d)のパターン形成後の絶縁樹脂層106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液を用いる劣化層109の除去工程の処理条件は、1-オウunden酸ナトリウム (20 g/l) : 液温25℃で30秒間浸漬とした。このようにして片面2層の積層構造を得た後、さらに図2(d)における絶縁樹脂層の表面粗化処理、および図2(f)～図2(h)工程を3回繰り返すことにより、片面5層、両面合計10層構造の配線基板を得た。

【0070】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度985であり、接着強度は

著しく向上した。

【0071】〈実施例10〉この実施例は、実施例2と同様に片面3層、両面合計6層の積層体から構成される多層配線基板の製造例を示すものであるが、ドリルにより貫通口を形成する工程のタイミングが異なっている。積層数は異なるが製造工程の順序が、実施例6に示した図2の工程に比較的類似しているため、以下、図2を引用して説明する。

【0072】まず、図2(a)～図2(b)工程までは、実施例6と同様に処理する。ただし、図2(b)工程の導体パターン104の表面粗化処理工程における粗化液および処理条件は実施例6の場合とは異なり、以下のようにした。

$\text{CuCl}_2$  (250 g/l)、 $36\% \text{HCl}$  (130 ml/l)、6-アミノインダゾール (0.2 g/l) : 液温40℃でスプレーエッチング。

【0073】次いで、図2(c)の絶縁樹脂106の形成工程においては、実施例3および9に使用したものと同一の樹脂を用いた。

【0074】次いで、図2(d)のパターン形成後の絶縁樹脂層106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液を用いる劣化層109の除去工程の処理条件としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (20 g/l) : 液温25℃で60秒間浸漬とした。

【0075】この後、図2(e)のドリルによる貫通口103の形成工程を、図2(f)～図2(g)の後にならず、図2(h)工程の直前に移動して、それぞれの工程を実施する。

【0076】このようにして片面2層の積層構造を得た後、さらに図2(d)における絶縁樹脂層の表面粗化処理、および図2(f)～図2(h)工程を繰り返すことにより、片面3層、両面合計6層構造の配線基板を得た。

【0077】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度766であり、接着強度は著しく向上した。

【0078】〈実施例11〉この実施例は、実施例5と同様に片面4層、両面合計8層の積層体から構成される多層配線基板の製造例を示すものであるが、ドリルにより貫通口を形成する工程のタイミングが異なっている。積層数は異なるが製造工程の順序が、実施例6に示した図2の工程に比較的類似しているため、以下、図2を引用して説明する。

【0079】まず、図2(a)～図2(b)工程までは、実施例6と同様に処理する。ただし、図2(b)工程の導体パターン104の表面粗化処理工程における粗化液および処理条件は実施例6の場合とは異なり、以下のようにした。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (450g/l)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、28%アンモニア水(15ml/l)、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン(0.5g/l):液温40℃でスプレーエッチング。

【0080】次いで、図2(c)の絶縁樹脂106の形成工程においては、実施例1、4および5に使用したものと同一の樹脂を用いた。

【0081】次いで、図2(d)のパターン形成後の絶縁樹脂層106の表面粗化処理工程において、界面活性剤の水溶液を用いる劣化層109の除去工程の処理条件としては、スルフォコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム(50g/l):液温25℃で30秒間浸漬とした。

【0082】次に、図2(e)のドリルによる貫通口103の形成工程を後回しにして、図2(f)~図2(h)を実施して、片面2層構造を得る。その後、図2(d)および図2(f)~図2(h)を再度繰り返して片面3層構造を得る。この段階で図2(e)のドリルによる貫通口103の形成工程を実施する。続いて、図2(d)および図2(f)~図2(h)を再度繰り返して、最終的に片面4層構造、両面合計8層に積層された配線基板を得る。

【0083】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度768であり、接着強度は著しく向上した。

【0084】〈実施例12〉実施例1の各工程の中で導体表面の粗化処理工程と絶縁層表面の劣化層を除去する工程で用いる液組成と処理条件を、下記のように変更して実施例1と同様の配線基板を製造した。

【0085】(1)導体層の粗化液と粗化処理条件は、次の通りである。  
過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200g/l)、酸として98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10ml/l)、銅腐食抑制剤として2-メルカプトベンゾイミダゾール(0.1g/l):液温40℃の粗化槽に浸漬、エアブロー攪拌・揺動によりエッチング。

【0086】(2)絶縁層の表面粗化処理時に生じた劣化層を除去するための界面活性剤の水溶液及びその処理条件は、次の通りである。

1-オウンデセン酸ナトリウム(5g/l):液温25℃で2分間浸漬。

【0087】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明らかなようにピール強度627であり、実施例3の場合と同程度の接着強度を示した。

【0088】〈実施例13〉実施例1の各工程の中で導体表面の粗化処理工程と絶縁層表面の劣化層を除去する

工程で用いる液組成と処理条件を、下記のように変更して実施例1と同様の配線基板を製造した。

【0089】(1)導体層の粗化液と粗化処理条件は、次の通りである。

過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200g/l)、酸として98% $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10ml/l)、銅腐食抑制剤として6-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジン(2g/l):液温40℃の粗化槽に浸漬、エアブロー攪拌・揺動によりエッチング。

【0090】(2)絶縁層の表面粗化処理時に生じた劣化層を除去するための界面活性剤の水溶液及びその処理条件は、次の通りである。

ドデシル硫酸ナトリウム(200g/l):液温25℃で30秒間浸漬。

【0091】このようにして製造した多層配線基板について、実施例1と同様に導体層と絶縁層との接着強度、密着性の評価試験をした結果を表1中に表示した。表から明かなようにピール強度890であり、比較例に比べて著しく優れた接着強度を示した。

【0092】〈比較例1〉この例は、実施例1の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図1(b)工程〕と、絶縁層表面の粗化処理時における劣化層を除去する工程〔図1(e)工程〕を省略して製造したものであり、その結果を表1に表示した。ピール強度は38と劣り、また、ハローが観察された。

【0093】〈比較例2〉実施例7の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図2(c)工程〕と、絶縁層表面の粗化処理時における劣化層を除去する工程〔図2(e)工程〕を省略して製造したものであり、その結果を表1に表示した。ピール強度は15と著しく特性が劣り、また、ハローも観察された。

【0094】〈比較例3〉実施例9の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図2(c)工程〕と、絶縁層表面の粗化処理時における劣化層を除去する工程〔図2(e)工程〕を省略して製造したものであり、その結果を表1に表示した。ピール強度は28と著しく特性が劣り、また、ハローも観察された。

【0095】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、導体回路と樹脂絶縁層との密着性が極めて優れた、ビルドアップ多層配線基板を容易に製造することができ、産業上に寄与する効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる多層配線基板の製造工程を示す断面工程図。

【図2】本発明の他の実施例となる多層配線基板の製造工程を示す断面工程図。

【符号の説明】

100…両面銅張り積層基板、

10

20

30

40

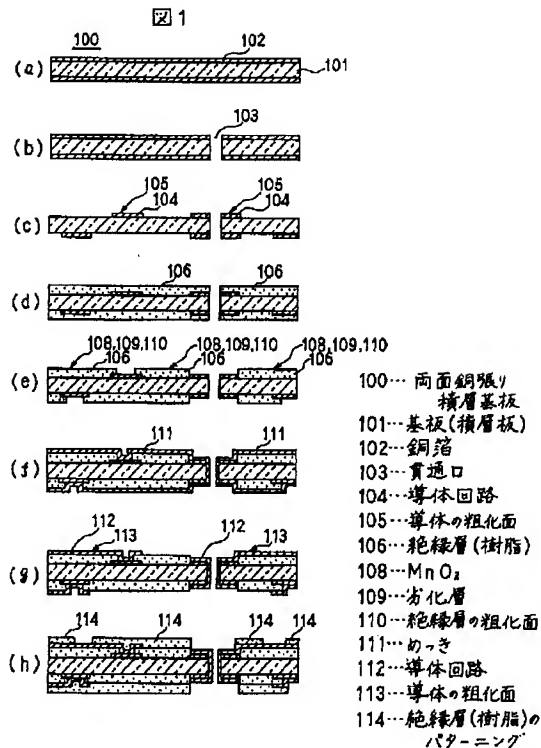
50

101…基板(積層板)、  
 102…銅箔、  
 103…貫通口、  
 104…導体回路、  
 105…導体の粗化面、  
 106…絶縁層(樹脂)、  
 108… $MnO_2$ 、

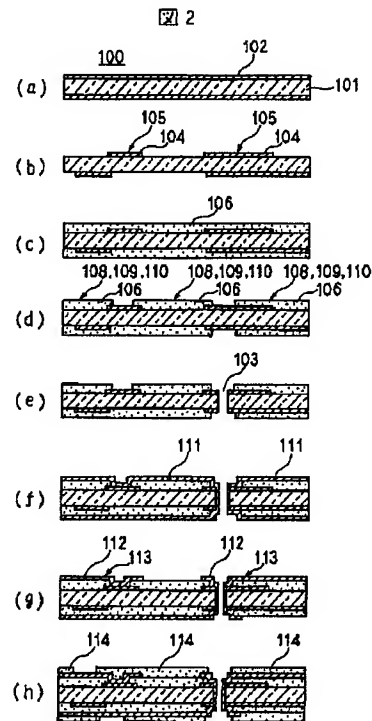
\* 109…劣化層、  
 110…絶縁層の粗化面、  
 111…めっき、  
 112…導体回路、  
 113…導体の粗化面、  
 114…絶縁層(樹脂)のパターニング。

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 欣秀  
 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
 式会社日立製作所生産技術研究所内  
 (72)発明者 岡 齊  
 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株  
 式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 橋本 悟  
 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株  
 式会社日立製作所情報通信事業部内  
 (72)発明者 藤田 繁  
 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株  
 式会社日立製作所情報通信事業部内  
 (72)発明者 加藤 輝武  
 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株  
 式会社日立製作所情報通信事業部内